

Kombinatorische Untersuchung und Optimierung von organischen Multischichtleuchtdioden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Markus Bäte
aus Kulmain

Bayreuth 2006

Danksagung:

Besonders danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt und Prof. Dr. Mukundan Thelakkat für die interessante und anwendungsbezogene Aufgabenstellung sowie ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. An dieser Stelle sei ihnen auch dafür gedankt ein Fachgebiet bearbeiten zu dürfen, welches einer regen und interessanten Kooperation zwischen universitären und industriellen Arbeitsgruppen bedurfte. Herrn Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt danke ich überdies für die Überlassung eines gut ausgestatteten Laborplatzes an seinem Lehrstuhl.

Besonders möchte ich mich bei Dr. Christian Neuber für seine Hilfe und Unterstützung bedanken, die ich während der Doktorarbeit erfahren habe.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern von BASF Ludwigshafen für ihre freundliche Unterstützung für meine Doktorarbeit, für die interessanten Projekttreffen. Insbesondere Herrn Dr. Markus Bold, Herrn Dr. Klaus Kahle, Herrn Dr. Thomas Gessner und Herrn Dr. Peter Erk für die Bereitstellung verschiedener Substanzen zur Untersuchung in organischen Leuchtdioden und deren offenen und regen Diskussionsbereitschaft.

Ebenso gilt mein Dank Christian Schildknecht von der TU Braunschweig, Dr. Helmut Hänsel von der Physikalischen Chemie II und Dr. Klaus Kreger für die informativen Gespräche über Leuchtdioden und deren kompetente Unterstützung.

Unseren Sekretärinnen Gerlinde Witzigmann, Petra Weiss, Gabriele Kassler und Carolin Dannhorn danke ich für ihre Unterstützung in allen Verwaltungsangelegenheiten.

Unseren Werkstätten möchte ich mich für ihre prompte Erledigung der Aufträge und deren Unterstützung bei diesen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt auch den Freunden und Kollegen, die dafür gesorgt haben, dass das Leben an der Universität nicht allein von Arbeit geprägt war. Besonders hervorheben möchte ich (alphabetisch geordnet) Dr. Christian Erdelen, Matvey Grusdev, Dr. Roman Kisselev, Dr. Òscar Lafuente Cerda, Aušra Matoliukstyte, Frauke Pfeiffer, Dr. Antonina Smirnova, Dr. Heiko Thiem, Laura Torre-Lorente.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Brüdern, für ihre Hilfe und Unterstützung während der ganzen Zeit.

1	Einleitung	7
1.1	Organische Leuchtdioden	7
1.1.1	Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode	19
1.1.2	Eingesetzte Materialien.....	23
1.2	Kombinatorische Aufdampftechnik.....	30
2	Aufgabenstellung und Motivation.....	32
3	Kombinatorische Aufdampftechnik	36
3.1	Weiterentwicklung der Aufdampfanlage.....	37
3.1.1	Einbau neuer Quellen	45
3.1.2	Integration eines Maskenschlittens und eines drehbaren Substrathalters in ein rotierendes Systems	61
3.1.3	Anbringen einer Inertgaskammer zur Deviceverkapselung.....	76
3.1.4	Spektroskopische Charakterisierung der Sektorenbibliotheken mit dem FLASHScan® 530.....	81
3.2	Kombinatorische Optimierung der Emitterschicht	94
3.2.1	Einfluss von Schichtdicke und Gast/Matrix-Zusammensetzungen bei Multischichtleuchtdioden mit grünen Phosphoreszenzemittern	94
3.2.2	Kombinatorische Optimierung der Emitterkonzentrationen und Schichtabfolgen bei roten Singuletemittern.....	144
3.2.3	Kombinatorische Optimierung des Leuchtdiodenaufbaus bei blauen Emittern.....	201

4	Zusammenfassung	265
5	Summary	274
6	Strukturformelindex	282
7	Messgeräte	286
8	Literatur	287

1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die am Lehrstuhl Makromolekularen Chemie I vorhandene Aufdampfanlage, mit der bereits kombinatorische Experimente erfolgreich durchgeführt wurden¹⁻⁶, weiterentwickelt und ausgebaut. Ziel war es im Bereich der organischen Leuchtdioden den gesamten Aufdampfprozess im Hinblick auf einen vielfältigen, schnelleren und effizienteren Einsatz zu optimieren. Die Komplexität und immense Fülle die durch die verschiedenen Parametervariationen gegeben sind, erforderte eine kombinatorische Vorgehensweise, die für die unterschiedlichen erforderlichen Fragestellungen jeweils neu konzipiert und entwickelt werden mussten.

1.1 Organische Leuchtdioden

In der Natur geben einige lebende Organismen, wie verschiedene Leuchtkäferarten, Meeresorganismen (Abbildung 1.1), Bakterien und Pilze, Licht an die Umgebung ab. Hierbei spricht man von Biolumineszenz, Licht entsteht innerhalb eines Organismus aufgrund einer chemischen Reaktion⁷. Bei diesen Reaktionen werden Lichtausbeuten bis zu 98 % erzielt⁸.



Abbildung 1.1: Biolumineszenz von Meeresorganismen⁹.

Den Begriff Elektrolumineszenz verwendet man dagegen, wenn die Lichtemission durch Anlegen eines elektrischen Feldes erfolgt (Abbildung 1.2). Hierbei kommt es zu einer Lichtemission, wenn eine negative und eine positive Ladung, welche in einen

Halbleiter injiziert wurden, rekombinieren und das so angeregte Molekül unter Lichtemission wieder in den Grundzustand übergeht.

Organische Leuchtdioden

Emittermaterialien

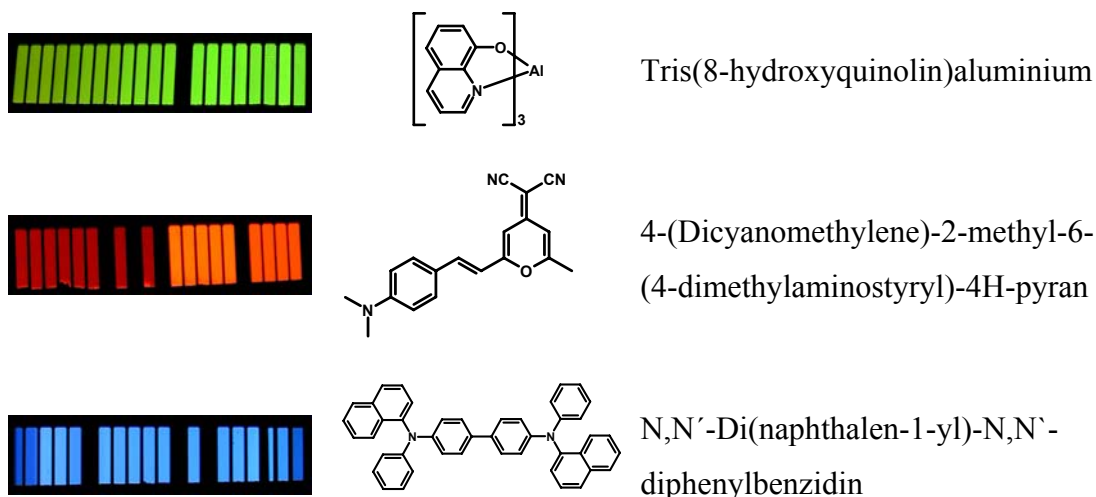


Abbildung 1.2: Elektrolumineszenz verschiedener aufgedampfter organischer Leuchtdioden.

Um die meisten organischen Materialien als Reinsubstanz zum Leuchten zu bringen ist ein sehr hohes äußeres elektrisches Feld nötig, da es sich bei diesen Materialien im Allgemeinen um Halbleiter bzw. Isolatoren handelt¹⁰. Tatsächlich wurden 1963¹¹ für eine organische Leuchtdiode, bestehend aus einem mehrere Mikrometer dicken Anthraceneinkristall und zwei Elektroden, 400 V benötigt, um Elektrolumineszenz zu erzeugen. Zwei Jahrzehnte vergingen, in denen kaum Fortschritte auf diesem Gebiet gemacht wurden. Es wurden weiterhin relativ dicke, bis zu 5 mm, organische Einkristalle verwendet und es waren relativ hohe elektrische Felder nötig, um diese zum Leuchten zu bringen¹²⁻¹⁴. In dieser Zeit war das Interesse an organischen Leuchtdioden eher gering.

Dagegen war Elektrolumineszenz aus anorganischen Materialien schon längst bekannt. Im Jahr 1937 wurde das erste Mal über Elektrolumineszenz bei anorganischen Materialien berichtet¹⁵. In den 60'er Jahren des letzten Jahrhunderts brachte General Electric die ersten anorganischen Leuchtdioden, bestehend aus GaAsP¹⁶, auf den Markt. Seit dieser Zeit geht die Entwicklung der anorganischen

Leuchtdioden stetig weiter und es werden kostengünstige, effiziente Dioden produziert.

Der Durchbruch bei organischen Leuchtdioden kam im Jahr 1987, als es C. W. Tang und S. V. VanSlyke¹⁷ gelang eine Kombination von dünnen organischen Schichten bei niedriger Spannung zum Leuchten zu bringen. Sie benutzten einen Aufbau bestehend aus zwei Schichten niedermolekularer Verbindungen, eine Lochtransportschicht (75 nm) aus 4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)-benzamin **I** und als Emitterschicht (60 nm), die gleichzeitig auch für den Elektronentransport zuständig ist, Tris-(8-hydroxyquinolin)aluminium **II** (Alq_3) (Abbildung 1.3).

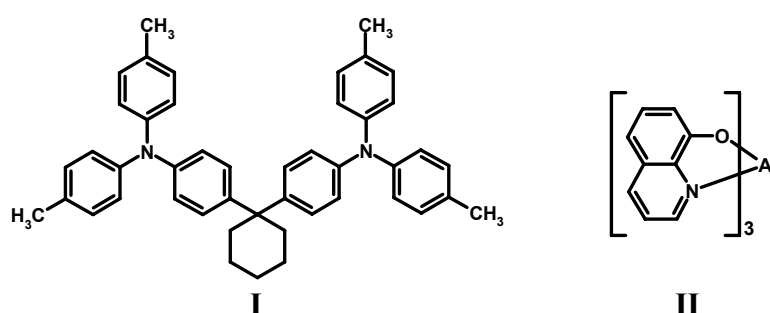


Abbildung 1.3: Strukturformeln des Lochleiters 4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)-benzamin **I** und des Emitters Tris-(8-hydroxyquinolin)aluminium **II** (Alq_3), die aufgedampft in Schichten erstmals effiziente organische Leuchtdioden ergaben¹⁷.

Aufgebracht wurden diese Schichten auf ein mit Indium-Zinnoxid beschichtetes Glassubstrat mittels der Aufdampftechnik im Vakuum. Mit diesem Aufbau gelang es bereits Leuchtdichten von mehr als 1000 cd/m^2 zu erreichen bei einer Spannung von weniger als 10 V. Diese Entdeckung war wie eine Initialzündung. Viele neue Arbeitsgruppen begannen auf diesem Gebiet zu forschen und die Entwicklung der organischen Leuchtdiode voranzutreiben^{18 - 21}. Weiterführende Arbeiten von C. W. Tang, S. V. VanSlyke und C. H. Chen²² beschäftigen sich mit der Erhöhung der Elektrolumineszenzeffizienz durch den Einsatz von Gast/Matrix-Systemen. In diesem System wird im Film ein stark fluoreszierender Farbstoff in einer Matrix gelöst. Als Gast wurde von ihnen das 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran **III** (DCM), das 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-[2-(2, 3, 6, 7-tetrahydro-1H, 5H-benzo[*ij*]quinolizin -9-yl)ethenyl]-4H-pyran **IV** (DCM2) bzw. das Coumarin 540 **V** (Abbildung 1.4) eingesetzt, welches in

Tris-(8-hydroxyquinolin)aluminium **II** als Matrix eindotiert wurde. Dabei hat sich herausgestellt, dass mit Emitterkonzentrationen von 0,5 bis 1,0 Gewichtsprozent die besten Fluoreszenzausbeuten erzielt werden.

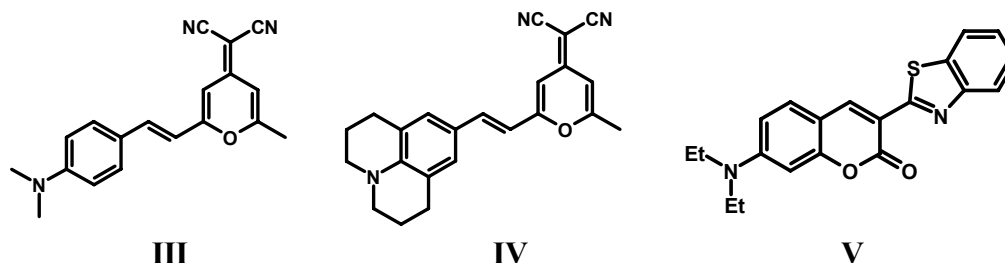


Abbildung 1.4: Strukturformeln der Verbindungen 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran **III** (DCM), 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran **IV** (DCM2) und Coumarin 540 **V**, die als Emittermaterialien in Fluoreszenzleuchtdioden eingesetzt wurden.

Durch das Dotieren wurde eine Erhöhung der Helligkeit und bei DCM **III** und DCM2 **IV** eine Verschiebung der maximalen Emissionswellenlänge erreicht. Die Erhöhung der Helligkeit kommt durch die Verminderung bzw. Aufhebung der Auslöschung aufgrund der hohen Konzentration im reinen Farbstoff zustande. Die Verschiebung des Emissionsmaximums ist auf die Verringerung von aggregierten²³ Farbstoffmolekülen bzw. Excimeren zurückzuführen, die zu einer Rotverschiebung führen.

Für den Energietransport bzw. der Transport der Excitonen, zwischen Gast und Matrix, gibt es verschiedene Theorien. Der Ladungstransport durch die organischen Schichten erfolgt über einen Hüpfprozess von Molekül zu Molekül und ist somit eine abfolge von Redoxreaktionen. Um den Ladungs- bzw. Excitonentransport von den Matrixmolekülen auf die Gastmoleküle zu erklären, werden hauptsächlich zwei Theorien verwendet, der Förster- und der Dextertransfer²⁴. Der Förstertransfer wird die Energie von Matrix auf den Gast übertragen, indem das angeregte Matrixmolekül relaxiert und die freiwerdende Energie genutzt wird, das Gastmolekül anzuregen (Abbildung 1.5).

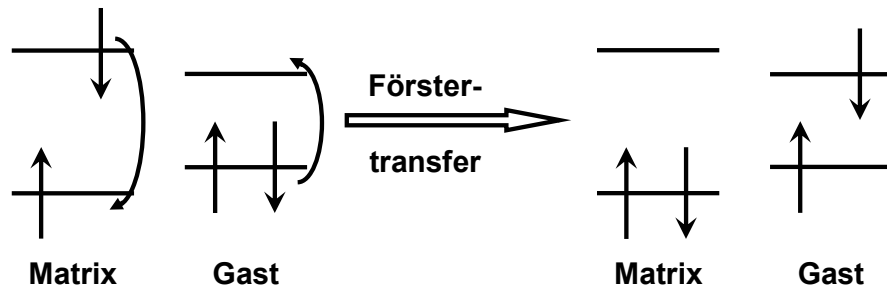


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des Förstertransfers. Der Energietransfer findet über Coulombwechselwirkungskräfte statt. Das angeregte Matrixmolekül relaxiert und regt damit das Gastmolekül an.

Damit dies möglich ist, muss eine Dipol-Dipol Kopplung zwischen Matrix und Gast vorliegen. Für einen effizienten Transfer zwischen Matrix und Gast, sollte das Emissionsspektrum der Matrix mit der Absorptionsspektrum des Gastes überlappen. Dieser Energieübertrag ist ein schneller Prozess ($< 10^{-9}$ sek) und kann über eine relativ lange Distanz erfolgen (ca. 100 Å). Eine Energieübertragung findet hauptsächlich von einem Singulettzustand in einen anderen Singulettzustand statt. Es ist aber auch möglich, dass ein Förstertransfer vom Triplettzustand der Matrix in den Singulettzustand des Gastes erfolgt²⁵.

Der zweite angesprochene Energietransfer ist der Dextertransfer. Im Unterschied zum vorhergehenden Förstertransfer werden hier direkt Elektronen übertragen. Dies macht einen direkten Kontakt zwischen Matrix- und Gastmolekül erforderlich, damit kann der Prozess nur über kurze Distanzen, verglichen mit dem Förstertransfer, erfolgen (ca. 10 Å). Des Weiteren bleibt der Elektronenspin beim Transfer erhalten, d.h. es sind nur Singulett-Singulett bzw. Triplett-Triplett Übergänge erlaubt (Abbildung 1.6).

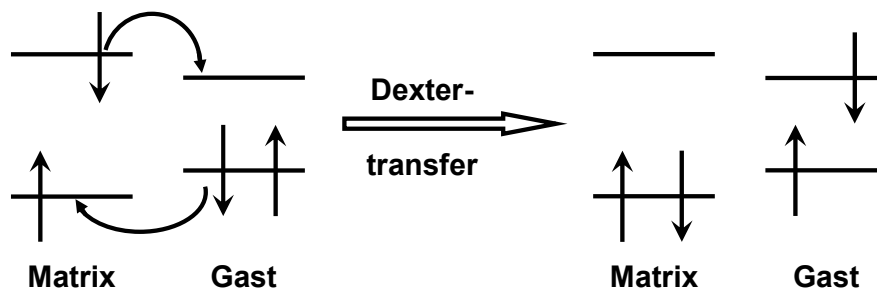


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Dextertransfers. Elektronenaustausch zwischen Gast und Matrixmolekül.

Der Dextertransfer von Singulett- zu Singulettzuständen ist bei Fluoreszenzemittern auch möglich, findet aber bei einer guten Überlappung von Emissionsspektrum des

Matrixmoleküls und Absorptionsspektrum des Gastmoleküls eher selten statt, da der Förstertransfer schneller und über weitere Distanzen möglich ist.

Ein weiterer Meilenstein in der Entwicklung der organischen Leuchtdioden war als 1990 von J. H. Burroughes *et al.*²⁶ das erste Mal konjugierte Polymere (Poly(p-Phenylenvinyl) **VI**, PPV, Abbildung 1.7) als Emittermaterial in einem Einschichtbauelement eingesetzt wurden.

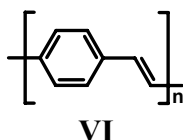


Abbildung 1.7: Strukturformel der Wiederholungseinheit von Poly(p-Phenylenvinyl) **VI** (PPV), das in Einschichtbauelementen eingesetzt wurde.

Um Polymere in Leuchtdioden einzusetzen, mussten neue Arbeitstechniken entwickelt werden, da sich Polymere nicht verdampfen lassen und meist schwerlöslich sind. So wurde für die PPV **VI**-Leuchtdiode nicht das Endprodukt PPV **VI** verarbeitet, da dieses sehr schwer löslich ist, sondern ein Zwischenprodukt, dass durch thermische Behandlung, nachdem es auf das Substrat aufgebracht wurde, zu PPV **VI** umgesetzt wurde. Wie wichtig konjugierte Polymere für die organische Optoelektronik sind, zeigt die Verleihung des Nobelpreises im Jahr 2000²⁷ an A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa für die Entwicklung und Forschung auf dem Gebiet der leitenden Polymere. Detailliertere Information über das Gebiet der leitenden Polymere gibt der Übersichtsartikel von A. J. Heeger²⁸ und W. J. Feast *et al.*²⁹ bzw. über den Einsatz in Leuchtdioden A. Kraft *et al.*³⁰.

Eine weitere bedeutende Entwicklung auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden, war der Einsatz von Triplettemitern. Bei der elektrisch injizierten Anregung, wie z.B. bei organischen Leuchtdioden, werden Singulett- und Triplettzustände statistisch nach der Multiplizitätsregel

$$2S+1, S = \text{Gesamtspin} \quad (1)$$

besetzt (anders als bei der Photoanregung, bei der nur Singulettzustände besetzt werden). Lange wurde für die Lichtemission einer organischen Leuchtdiode nur der angeregte Singulettzustand ausgenutzt. Dieser Zustand wird allerdings nach der Multiplizitätsregel aus der Quantenmechanik nur in 25 % der Fälle besetzt ($S = 0$). Die übrige Anregungsenergie führt zur Besetzung der Triplett-niveaus ($S = 1$). Die Relaxation dieser Triplett-niveaus in den Grundzustand erfolgt bei

Fluoreszenzemittern meist über strahlungslose Vorgänge. Somit führen in Fluoreszenzleuchtdioden nur maximal 25 % der zugeführten Energie zu angeregten Singulettzuständen³¹. Das bedeutet, dass wenigstens 75 % der eingesetzten Energie von vornherein für die Emission von Licht verloren sind. Geht man weiter davon aus, dass nur 20 % der bei der Relaxation entstehenden Lichtwellen die Leuchtdiode in die gewünschte Richtung verlässt³², senkrecht zur Leuchtdiode, liegt die maximale externe Quanteneffizienz für Fluoreszenzleuchtdioden bei 5 %.

Rechnerisch lässt sich dies wie folgt beschreiben³³:

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \cdot \eta_p = \gamma \cdot \eta_r \cdot \varphi_f \cdot \eta_p \quad (2)$$

Dabei ist

- η_{ext} : externe Quanteneffizienz,
- η_{int} : interne Quanteneffizienz,
- η_p : Lichtauskopplungseffizienz,
- γ : Ladungsträgergleichgewichtsfaktor
(e/h = Elektronen/Löcher),
- η_r : Excitonenbildungseffizienz,
- φ_f : interne Quanteneffizienz der Lumineszenz.

Die einzelnen Faktoren können folgendermaßen beschrieben werden:

Der Ladungsträgergleichgewichtsfaktor (γ) gibt an, wie das Verhältnis der injizierten Elektronen und Löcher ist. Dieser Faktor beschreibt, wie viel des injizierten Stroms (I) zur Excitonenbildung genutzt werden (I_R = Strom der zur Rekombination genutzt wird).

$$\gamma = I_R / I \quad (4)$$

Im Idealfall ist $\gamma = 1$, das bedeutet, dass Löcher und Elektronen im Gleichgewicht sind und zu 100 % rekombinieren.

Die Excitonenbildungseffizienz η_r gibt wieder, in welchem Maße Singulett- und Triplett-Excitonen gebildet werden und welcher Anteil für die Lichtemission zur Verfügung steht. Für Fluoreszenzemitter bedeutet dies, dass, wie weiter vorne beschrieben, maximal 25 % der Energie zur Emission von Licht führt.

Die interne Quanteneffizienz der Lumineszenz (φ_f) steht für die Ausbeute an Licht, die man der Relaxation des angeregten Zustandes in den Grundzustand erhält

(Fluoreszenz; k_F). Dabei werden Verluste durch thermische Strahlung (k_T), durch Übergänge in den Triplettzustand (intersystem crossing; k_{ICS}) oder durch andere strahlungslose Relaxationsprozesse (k_a) berücksichtigt.

$$\phi_f = k_F / (k_F + k_T + k_{ICS} + k_a) \quad (5)$$

Im Idealfall ist dieser Faktor 1, so dass alle angeregten Singulettzustände unter Lichtemission in den Grundzustand übergehen.

Die Lichtauskopplungseffizienz (η_p) spiegelt wieder, wie viel Licht, senkrecht zur Oberfläche der organischen Leuchtdiode in Richtung des Betrachters, die organische Leuchtdiode verlässt, nach Reflexions- und Beugungsverluste innerhalb der organischen Schicht und an der Oberfläche. Sie ist direkt vom Brechungsindex (n) der organischen Schicht abhängig:

$$\eta_p = 1 / (2n^2) \quad (6)$$

Der Brechungsindex liegt bei den meisten organischen Schichten bei etwa 1,5, das bedeutet, dass nur ca. 20 % des Lichts ausgekoppelt und ca. 80 % an der Oberfläche der Diode zurückreflektiert und lateral ausgekoppelt werden.

So erhält man aus Gleichung (2)

$$\eta_{\text{ext}} = \gamma \cdot \eta_r \cdot \phi_f \cdot \eta_p$$

$$\eta_{\text{ext}} = 100 \% \cdot 25 \% \cdot 100 \% \cdot 20 \% = 5 \%$$

eine maximale externe Quantenausbeute von 5 % für die eingesetzten Fluoreszenzemitter.

Ein wichtiger Durchbruch gelang 1998 M. A. Baldo *et al.*^{34 - 36}, sie konnten diese Beschränkung durch den Einsatz von Schwermetallkomplexen erfolgreich aufheben. Schwermetalle haben starke Spin-Bahn-Wechselwirkungen, diese ermöglichen den quantenmechanisch verbotenen Übergang von einem angeregten Triplettzustand, unter Spinumkehr, in den Singulettgrundzustand (Abbildung 1.8), was theoretisch die Excitonenbildungseffizienz (η_r) von ehemals 25 % auf 100 % erhöht.

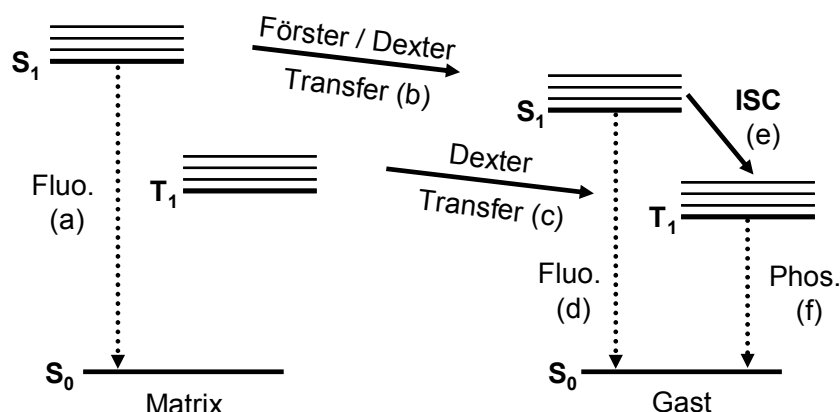


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung des Energietransfers in einem Gast/Matrix-System. Die angeregten Singulettzustände S_1 der Matrix können durch Fluoreszenz (a) oder andere strahlungslose Relaxation in den Grundzustand S_0 übergehen. Die Energie kann aber auch durch Förster- und Dextertransfer (b) vom S_1 -Zustand der Matrix auf den S_1 -Zustand des Gastes bzw. durch Dextertransfer vom T_1 -Zustand der Matrix auf den T_1 -Zustand des Gastes übertragen werden. Hier kann ebenfalls die Relaxation der angeregten Singulettzustände S_1 über Fluoreszenz (d) erfolgen. Bei Phosphoreszenzemittern wird die Energie vom angeregten Singulettzustand durch „inter system crossing (ISC, e)“ auf den Triplettzustand übertragen. Die Relaxation des T_1 -Zustandes kann anschließend unter Phosphoreszenz (f) erfolgen²⁴.

Der als Phosphoreszenzemitter verwendete Schwermetallkomplex fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium **VII** $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ³⁶ (Abbildung 1.9) bietet darüber hinaus noch den Vorteil, dass die Lebensdauer der Triplettzustände klein ist ($< 1 \mu\text{s}$), was die Möglichkeit der strahlungslosen Relaxation des angeregten Zustandes verringert.

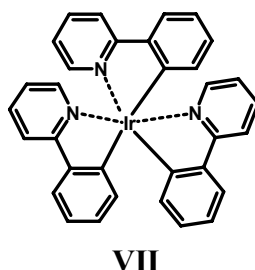


Abbildung 1.9: Strukturformel des von M. A. Baldo et al.³⁶ eingesetzten Phosphoreszenzemitters fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium **VII** $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$.

Mit diesem Emitter konnte eine maximale externe Quanteneffizienz von 8 % (28 cd/A; bei 100 cd/m² eine externe Quanteneffizienz von 7,5 %, 26 cd/A) erzielt werden.

Betrachtet man hier den Energietransfer von Matrix- auf Gastmolekül, kommt dem Dextertransfer eine größere Bedeutung zu, als bei Fluoreszenzemittern, da hier direkt Triplettzustände, welche bei Anregung zu 75 % gebildet werden, übertragen werden

können (Abbildung 1.8). Dieser Umstand, dass der Energieübertrag hauptsächlich über den Dextertransfer, mit einer relativ kurzen Reichweite von $\sim 10 \text{ \AA}$, stattfindet, begründet auch die relativ hohe Konzentration von Phosphoreszenzemitern (ca. 6 Gew.%) in der Matrix, im Vergleich zu den Fluoreszenzemitern (ca. 1 Gew.%). In organischen Leuchtdioden gilt es ein Optimum zwischen Konzentrationsquenching und optimalen Energietransfer zu finden. Es findet auch weiterhin der Transfer von Singulett zu Singulettzuständen statt, diese gehen bei Phosphoreszenzemitern durch intersystem crossing in den Triplettzustand über und relaxieren unter Phosphoreszenz (Abbildung 1.8).

In der aktiven Displaytechnik³⁷ setzt man Leuchtdioden mit den Farben Rot, Grün und Blau ein um weißes Licht zu erhalten. Als Beispiel soll hier das Voll-Farben-Display der dritten Generation von Kodak genannt werden in dem Leuchtdioden mit den drei Grundfarben eingesetzt werden. Die in Tabelle 1.1 gezeigten Daten sind aus der Pressemitteilung vom Juni 2003³⁸.

Tabelle 1.1: Effizienz und Verbrauch von Voll-Farben Aktivmatrix Displays aus organischen Leuchtdioden der zweiten und dritten Generation von Kodak⁴⁰ (Pressemitteilung Juni 2003).

Aktivmatrixbauelemente		Lumineszenz [cd/m^2]	Effizienz [cd/A]	Leistung pro Diode [W]	Verbrauch [W] bei 120 cd/m^2
		für eine weiße Emission mit 120 cd/m^2 zu erhalten			
2te Generation (Durchschnittliche Produktionswerte)	R	34,06	2,46	0,853	2,12
	G	48,27	4,43	0,671	
	B	37,66	3,88	0,598	
3te Generation	R	31,61	6,27	0,311	1,33
	G	71,74	9,04	0,489	
	B	16,66	1,94	0,53	

Seit dieser Zeit werden auf diesem Gebiet immer weitere Fortschritte erzielt. So veröffentlichte CDT (Cambridge Display Technology) im Mai 2005³⁹, dass es ihnen gelungen ist eine blaue Polymerleuchtdiode mit einer Lebensdauer von 100000 Stunden bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 herzustellen und im Oktober 2005⁴⁰

eine rote organische Leuchtdiode basierend auf einem Dendrimer-Polymer-Hybrid mit einer Lebensdauer von 250000 Stunden bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 und einer Effizienz von $5,6 \text{ cd/A}$. Auf dem Gebiet der grünen Emitter hält zurzeit die NOVALED GmbH den Rekord die effizienteste grüne Leuchtdiode mit „kleinen“ Molekülen entwickelt zu haben. In einer Pressemitteilung vom November 2005⁴¹ geben sie bekannt, dass es ihnen gelungen ist eine grüne organische Leuchtdiode mit einer maximalen Effizienz von 95 cd/A (bei 1000 cd/m^2 und $2,55 \text{ V}$) herzustellen.

Neben der Forschung auf den Farben Rot, Grün und Blau werden auch große Anstrengungen unternommen organische Leuchtdioden zu entwickeln, die direkt weißes Licht emittieren. Um mit den herkömmlichen Beleuchtungen konkurrieren zu können, sind auch hier große Ansprüche an Effizienz und Lebensdauer zu erfüllen. Auf diesem Gebiet hat die NOVALED GmbH Leuchtdioden entwickelt, die eine Effizienz von 20 lm/W bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 und eine Lebensdauer von 15000 Stunden⁴² (Abbildung 1.10) besitzen.



Abbildung 1.10: Weiße organische Leuchtdiode, präsentiert von NOVALED in der SPIE Optics & Photonics Conference in San Diego, 2005⁴².

Um das weiße Emissionslicht zu erhalten, wurde in der abgebildeten Leuchtdiode ein Blauemitter über einen Gelb-Orangeemitter aufgedampft.

War bis jetzt das Haupteinsatzgebiet von organischen Leuchtdioden Handy- und Autoradiodisplays, wird für 2006 vorausgesagt, dass organische Leuchtdioden verstärkt als Displays für MP3-Player eingesetzt werden⁴³. Aber auch auf dem Gebiet für Flachbildschirme wird für Anwendungen von organischen Leuchtdioden investiert. So plant Samsung im Jahr 2006 450 Millionen Dollar in eine neue Anlage zu investieren, in der Displays aus Aktiv Matrix organischen Leuchtdioden hergestellt

werden sollen⁴⁴. Im folgenden Jahr soll die Produktion anlaufen und eine ernsthafte Konkurrenz zu den Flüssigkristallbildschirmen bilden. Ebenso planen Sony und Philips in diesen Markt mit einzusteigen⁴⁵.

Dass organische Leuchtdioden eine Konkurrenz für die schon existierenden Flachbildschirmtechniken bzw. auch zu herkömmlicher Raumbeleuchtung darstellen, verdanken sie verschiedenen positiven Eigenschaften:

- Leuchtdioden leuchten selbst, was, wie bei LCD-Bildschirmen, eine Beleuchtung von hinten überflüssig macht.
- Sie haben eine hohe Helligkeit und einen großen Betrachtungswinkel.
- Sie sind sehr dünn und leicht.
- Sie können auch auf flexible Substrate aufgebracht werden.
- Der Energieverbrauch ist relativ gering.
- Es können alle Farben dargestellt werden, auch reines weiß ist möglich.
- Organische Leuchtdioden können relativ kostengünstig hergestellt werden.

Wegen dieser oben genannten Vorteile, werden aufgedampfte Leuchtdioden bereits kleinen Displays⁴⁶, wie in Handys, MP3-Playern, Autoradios und Kameras, eingesetzt. Aber es gibt auch Nachteile, die den Einsatz von organischen Leuchtdioden, vor allem Polymerleuchtdioden, großflächigen Displays (Fernseh- und Computerbildschirme) verzögern. Der schwerwiegendste Nachteil ist die relativ kurze Lebenszeit der organischen Leuchtdioden. Für rote und grüne Emittoren ist dieses Problem nahezu gelöst, mit Lebensdauern von mehr als 20000 Stunden. Bei blauen Emittoren müssen allerdings noch einige Anstrengungen in diese Richtung unternommen werden. Zwar hat CDT, wie weiter vorne schon erwähnt, eine blaue Polymerleuchtdiode entwickelt, die eine Lebensdauer von 100000 Stunden bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 aufweist³⁹, geht man allerdings zu höheren Leuchtdichten nimmt die Lebensdauer rapide ab. Ein weiterer Nachteil der organischen Leuchtdioden stellt die hohe Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit dar. Setzt man sie Normalbedingungen aus, so sinkt die Lebensdauer drastisch, so dass große Anstrengungen in die Verkapselungstechnik investiert werden.

Diese Probleme können allerdings technologisch überwunden werden, so dass in naher Zukunft der Anblick von Bildschirmen und Beleuchtungen basierend auf organischen Leuchtdioden zu den alltäglichen Erfahrungen gehören wird.

1.1.1 Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode

Bei organischen Leuchtdioden handelt es sich im Allgemeinen, wie bei ihrem anorganischen Analogon, um Gleichrichter (Dioden). Das bedeutet, der Strom kann nur in einer Richtung durch das Bauteil fließen (Durchlassrichtung). Wird ein Potential in Gegenrichtung angelegt, wirkt die Diode als Isolator, es fließt kein Strom (Sperrrichtung).

Der einfachste Leuchtdiodenaufbau besteht aus einer einzigen organischen Schicht (Emitterschicht = EMS) zwischen zwei Elektroden, die durch anlegen eines elektrischen Feldes Licht emittiert⁴⁷ (Abbildung 1.11). Legt man ein Potential in Durchlassrichtung der Leuchtdiode an, so werden von der Kathode Elektronen in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital = LUMO) injiziert, was zur Bildung von Radikalanionen führt. An der Anode werden Elektronen abgezogen bzw. Löcher in das höchste besetzte Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital = HOMO) injiziert, es werden Radikalkationen gebildet. Aufgrund der angelegten Spannung beginnen die Elektronen in Richtung Anode bzw. die Löcher in Richtung Kathode innerhalb der organischen Schicht zu wandern. Begegnen sich ein Elektron und ein Loch auf ihrer Wanderung durch die organische Schicht, können diese miteinander ein angeregtes Elektronen-Loch Paar bilden, ein Exciton. Fällt das Elektron in das Loch, relaxiert der angeregte Zustand in den Grundzustand und die freiwerdende Energie kann in Form eines Photons abgegeben werden. Die Farbe, Wellenlänge, des emittierten Lichts ist abhängig vom Abstand von HOMO und LUMO, der Bandlücke (E_g), und kann wie folgt berechnet werden:

$$\lambda = hc/E_g \quad (7)$$

Wobei λ die Wellenlänge des emittierten Lichts ist, h das Plancksche Wirkungsquantum und c ist die Lichtgeschwindigkeit darstellt. Allerdings gilt es bei

organischen Leuchtdioden zu beachten, dass die Energie eines Excitons etwas geringer ist^{28, 48} als der Bänderabstand (Stokes shift).

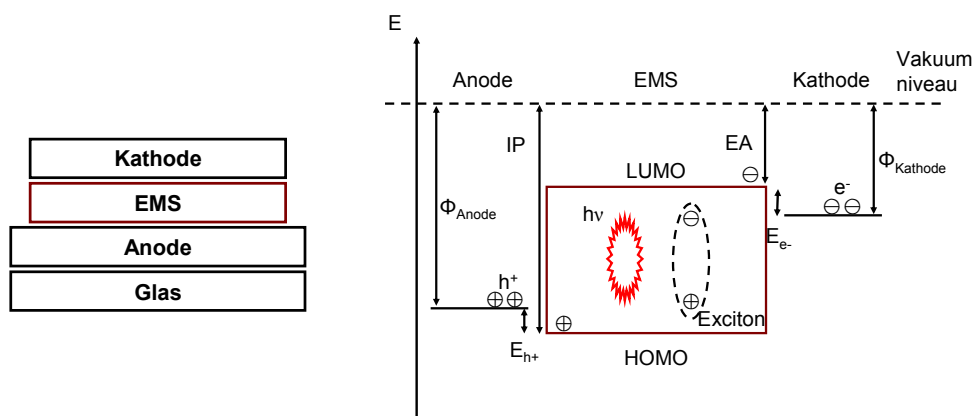


Abbildung 1.11: Links: Schemazeichnung einer Einschichtleuchtdiode.

Rechts: Schemazeichnung eines Energiediagramms einer Monoschichtleuchtdiode.

Φ_{Anode} :	Austrittsarbeit der Anode,
IP:	Ionisierungspotential,
E_{h^+} :	Energiebarriere für Lochinjektion,
h^+ :	positive Ladungen (Löcher),
$h\nu$:	Lichtemission,
EA:	Elektronenaffinität,
Φ_{Kathode} :	Austrittsarbeit der Kathode,
E_{e^-} :	Energiebarriere für Elektroneninjektion,
e^- :	Elektronen,
EMS:	Emitterschicht
HOMO:	höchstes besetzte Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO:	tiefstes unbesetzte Molekülorbital (Highest Unoccupied Molecular Orbital).

Eine Voraussetzung, um möglichst effiziente Leuchtdioden zu erhalten, ist, dass die Anzahl der injizierten Löcher und Elektronen ungefähr gleich groß ist. Falls dies nicht zutrifft, wandern die im Überschuss injizierten Ladungen zur entgegengesetzt geladenen Elektrode, ohne dass diese Excitonen bilden und Licht emittieren. Des Weiteren müssen die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ladungen innerhalb der organischen Schicht in etwa gleich groß sein, da ansonsten die schnelleren Ladungen bis kurz vor die entgegengesetzt geladene Elektrode wandert und es erst kurz vor der Elektrode zur Excitonenbildung kommt. Aufgrund der Diffusion der Excitonen können diese dann die Elektrode erreichen und quenchen.

Wie aus der Schemazeichnung des Energiediagramms einer Monoschichtleuchtdiode hervorgeht (Abbildung 1.11), gibt es sowohl für Löcher als auch für Elektronen eine Injektionsbarriere:

$$E_{h+} = IP - \Phi_{\text{Anode}} \quad (8)$$

$$E_{e-} = \Phi_{\text{Kathode}} - EA \quad (9)$$

Dabei steht E_{h+} und E_{e-} für die Energiebarriere für Löcher bzw. Elektronen, IP ist das Ionisierungspotential und EA die Elektronenaffinität der organischen Schicht. Φ_{Anode} und Φ_{Kathode} stehen für die Austrittsarbeit der jeweiligen Elektroden. Um nun eine möglichst effiziente Leuchtdiode zu erhalten, müssen diese Barrieren möglichst klein sein. Leuchtdioden bestehend aus einer Monoschicht erwiesen sich bis jetzt als nur wenig effizient, da es für eine Substanz schwierig ist, die Anforderungen als Ladungstransportmaterial, von sowohl Elektronen als auch Löcher, und Emitter gleichermaßen gut zu erfüllen. Zusätzlich sollten das HOMO-Niveau möglichst nahe am Fermi-Niveau der Anode und das LUMO-Niveau möglichst nahe am Fermi-Niveau der Kathode liegen. Die Angleichung dieser Niveaus ist über den Einsatz verschiedener Elektrodenmaterialien nur bedingt möglich, da die Auswahl an geeigneten Metallelektroden begrenzt ist. Die Entwicklung bei aufgedampften Leuchtdioden ging folglich in Richtung der Mehrschichtleuchtdioden. Hier werden mehrere Schichten aus unterschiedlichen meist organischen Substanzen übereinander aufgetragen und jeder Schicht fällt eine andere Aufgabe zu (Abbildung 1.12).

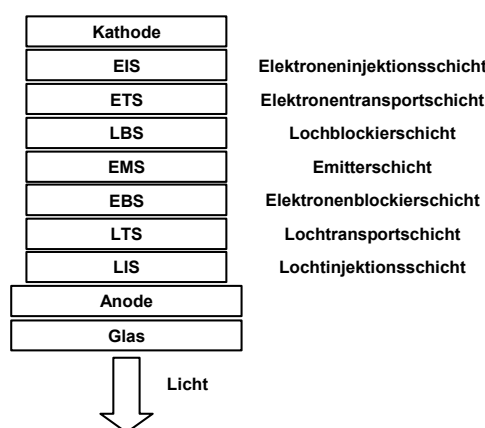


Abbildung 1.12: Schematische Darstellung eines Aufbaus einer organischen Multischichtleuchtdiode erzeugt durch die Aufdampftechnik.

Der Aufbau einer organischen Leuchtdiode ergibt sich damit wie folgt, das *Substrat*, welches für Leuchtdioden, bei denen die Emission durch den „Boden“ erfolgen soll,

transparent sein muss. Anschließend die *Anode*, für die Emission durch den Boden muss diese ebenfalls transparent sein. In den meisten Fällen dient hierfür Indium-Zinnoxid (ITO). Auf die Kathode kann eine *Lochinjektionsschicht* (LIS) aufgebracht werden, welche die Energiebarriere zwischen Anode und organischer Schicht verringert. Anschließend folgt eine *Lochtransportschicht* (LTS), die relativ leicht Elektronen abgibt und in der die Löcherbeweglichkeit relativ hoch ist. Falls nötig, folgt danach eine *Elektronenblockierschicht* (EBS), mit einem relativ hohem LUMO, welche verhindert, dass die Elektronen bzw. die gebildeten Excitonen zur Anode wandern. Daran schließt sich die *Emissionsschicht* (EMS) an, in der die Excitonen gebildet werden und die Emission stattfinden soll. Darauf kann eine *Lochblockierschicht* (LBS) aufgetragen werden, welche eine ähnliche Funktion wie die Elektronenblockierschicht hat, nur dass hier Löcher daran gehindert werden die Kathode zu erreichen bzw. diese Schicht trägt dazu bei, dass die Ladungsträgerkonzentration in der Emissionsschicht und damit die Chance der Rekombination möglichst groß ist. Eine Voraussetzung diese Aufgabe zu erfüllen ist ein möglichst tief liegendes HOMO-Niveau der Lochblockierschicht. An diese Schicht schließt sich eine *Elektronentransportschicht* (ETS) an, die den Transport der Elektronen zur Emitterschicht erleichtert, die Voraussetzungen dafür sind, dass das LUMO-Niveau nahe bei dem Fermi-Niveau der Kathode liegt und dass die Elektronenbeweglichkeit relativ hoch ist. Zwischen die Elektronentransportschicht und die Kathode wird meist noch eine *Elektroneninjektionsschicht* (EIS) eingefügt, die zum einen die Aufgabe übernimmt einen besseren Kontakt zwischen organischer Schicht und der Kathode, welche aus einem Metall mit niedriger Austrittsarbeit besteht, herzustellen. Die Elektroneninjektionsschicht soll außerdem verhindern, dass es zu einer Reaktion zwischen dem Metall der Kathode und der organischen Schicht kommt, was die Funktion der Leuchtdiode negativ beeinflussen kann. Die gesamte Schichtdicke der organischen Schichten ist dabei jedoch nur um die 100 nm.

Danach wird noch eine Verkapselung aufgebracht, um die Leuchtdiode vor Luftsauerstoff und Feuchtigkeit zu schützen und damit die Lebensdauer zu erhöhen. Diese Verkapselung kann aus Glas oder einem Polymer, was bei flexiblen Leuchtdioden notwendig ist, bestehen.

1.1.2 Eingesetzte Materialien

Materialien, die in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllen:

- hohe Glasübergangstemperatur (T_g)
- gute Filmbildungseigenschaften
- hohe elektrochemische Stabilität
- hohe thermische Stabilität
- hohe optische Klarheit
- hohe optische Lichteinheit
- hohe Ladungsträgerbeweglichkeit
- hohe Lumineszenzausbeuten (Emitter)

Diese Materialvoraussetzungen sind nötig, dass effiziente Leuchtdioden mit einer hohen Lebensdauer realisiert werden können.

1.1.2.1 Materialien für die Lochinjektion

Um die Injektion von positiver Ladung von der Anode in die organischen Schichten zu erleichtern ist das gebräuchlichste Material unter den niedermolekularen Verbindungen das Kupferphthalocyanin⁴⁹ **VIII** (CuPc), bei Polymeren ist das Polyanilin⁵⁰ **IX** (PANI) ein gebräuchliches Material. Es werden auch erfolgreich dotierte Schichten eingesetzt, z.B. Polyethylen(3,4-dioxythiophen) mit Polystyrolsulfonsäure^{51, 52} **X** (PEDOT/PSSH). In Abbildung 1.13 sind die Strukturformeln dieser Verbindungen zusammengestellt.

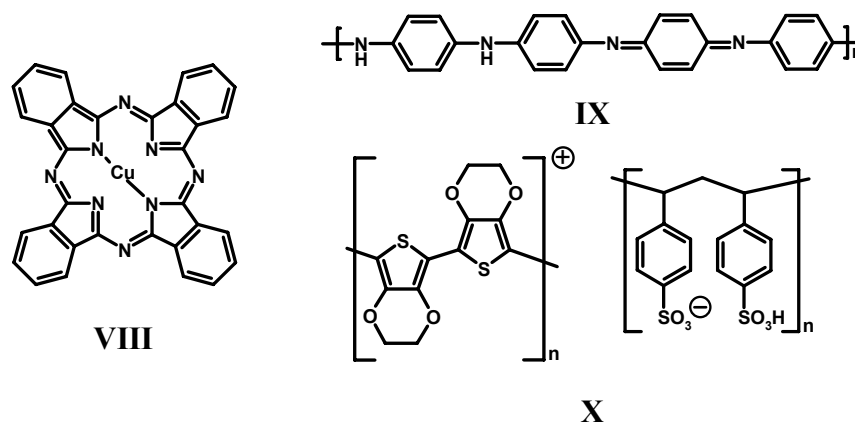


Abbildung 1.13: Strukturformeln verschiedener Materialien, die für Lochinjektionsschichten eingesetzt werden.

1.1.2.2 Lochtransportmaterialien

Materialien die als Lochleiter eingesetzt werden, benötigen ein niedriges Ionisierungspotential, damit leicht Löcher injiziert werden können. Daneben sollten sie noch eine hohe Beweglichkeit für positive Ladungen aufweisen. Die am häufigsten eingesetzten Vertreter aus dieser Gruppe sind N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin⁵³ **XI** (TPD) und N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamin⁵⁴ **XII** (α -NPD). Daneben werden als Lochleiter 4,4'4''-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamin⁵⁵ **XIII** (TDATA) und deren Derivate eingesetzt. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind Abbildung 1.4 zu sehen. Eine Auswahl an verschiedenen Lochleitern wird von C. Adachi et al.⁵⁶ Beschrieben.

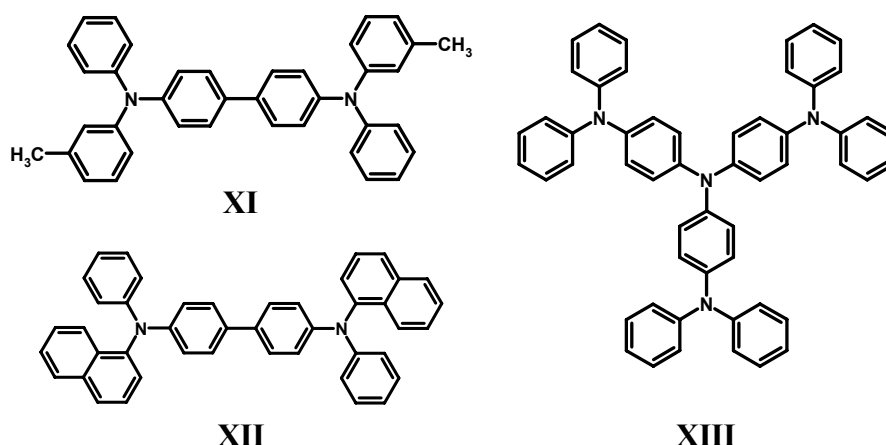


Abbildung 1.14: Strukturformel der gängigen Lochleiter ,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin **XI** (TPD), N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamin **XII** (α -NPD) und 4,4'4''-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamin **XIII** (TDATA).

1.1.2.3 Materialien für die Emitterschicht

Im Prinzip können alle organischen Verbindungen, die zur Lichtemission angeregt werden können, als Emitter eingesetzt werden. Zunächst kann man unterscheiden zwischen Emittlern aus Polymeren und niedermolekularen Verbindungen. Eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung ist zwischen dotierten und undotierten Systemen. Wobei undotierte Systeme eher selten sind, da diese meist ineffizienter sind und eine relativ kurze Lebensdauer haben. Bei dotierten Systemen kann noch unterschieden werden, ob es eine Wechselwirkung zwischen Gast und Matrix gibt oder ob die Matrix nur zur Verdünnung der Emittermoleküle dient. Schließlich können die Emitter, abhängig welche Anregungszustände für die Lichtemission genutzt werden, in Fluoreszenzemitter und Phosphoreszenzemitter unterteilt werden. Für den Einsatz in Leuchtdioden finden sich sowohl die Polymere die über ein konjugiertes System, bestehend aus p_z -Orbitalen der Kohlenstoffeinheiten, als auch Polymere in denen das Chromophor als Copolymer einpolymerisiert sind⁵⁷, wieder. Von der Vielzahl der eingesetzten Polymere in organischen Leuchtdioden ist wohl das bekannteste das Poly(p-phenylenvinyl)^{26, 58} **VI** (PPV, Abbildung 1.7). Weitere wichtige Polymere für den Einsatz in Leuchtdioden sind Polyparaphenylene⁵⁹ **XIV** (PPP) und Polyfluren⁶⁰ **XV** (PF) bzw. deren Derivate. Ein bekanntes Beispiel für nichtkonjugierte Polymere, die in Leuchtdioden eingesetzt werden ist das Poly(N-vinylcarbazol) **XVI** (PVK), dieses wird wegen der geringen Lumineszenz eher selten allein als Emitter eingesetzt, findet aber Verwendung in gedopten Systemen⁶¹.

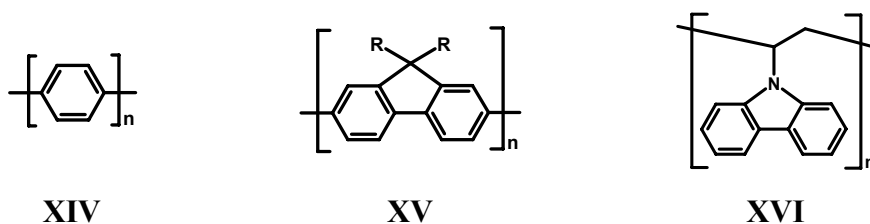


Abbildung 1.15: Strukturformeln einiger in organischen Leuchtdioden eingesetzter Polymere.

Vergleichbar zu den Polymeren können auch konjugierte Dendrimere als Emitter in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden^{62, 63}. Sie haben den Vorteil, dass sie mehrere Aufgaben gleichzeitig erfüllen können. So kann das Zentrum als Emitter fungieren, abhängig vom eingesetzten Kern ist sowohl Fluoreszenz als auch

Phosphoreszenz möglich. Die Arme können neben der Aufgabe, dass das Molekül verarbeitbar bleibt, auch den Ladungstransport⁶⁴ zum Kern übernehmen oder schlicht die Aggregation verhindern und damit das Konzentrationsquenchen verhindern, so dass auf eine Matrix verzichtet werden kann⁶⁵.

Aus der Masse von niedermolekularen Verbindungen für Fluoreszenzemitter ist das Tris-(8-hydroxyquinolin)aluminium **II** (Alq₃, Abbildung 1.3), welches schon Tang *et al.*¹⁷ verwendet haben, das bekannteste. Abhängig davon welches Isomer eingesetzt wird, kann die Emissionsfarbe dieses Moleküls von grün nach blau variiert werden⁶⁶. Dieser Emitter zählt zu den wenigen, die ohne Matrix eingesetzt werden können. Weitere bekannte Emitter sind das rote 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran **III** (DCM, Abbildung 1.4) und deren Derivate. Für diese Substanzklasse wird meist Alq₃ **II** als Matrix eingesetzt und man erhält eine orange bis rote Emission, abhängig von Derivat und Konzentration. Ein weiteres Beispiel für blaue Emitter, neben dem facialen Alq₃ **II**, sind sternenförmige 1,3,5-Tris(9,9-dialkyl-fluorenyl)benzen **XVII** (TFB, Abbildung 1.16) bzw. 4,4',4''-Tris(9,9-dialkyl-fluorenyl)triphenylamin **XVIII** (TFPA, Abbildung 1.16) und deren Derivate⁶⁷.

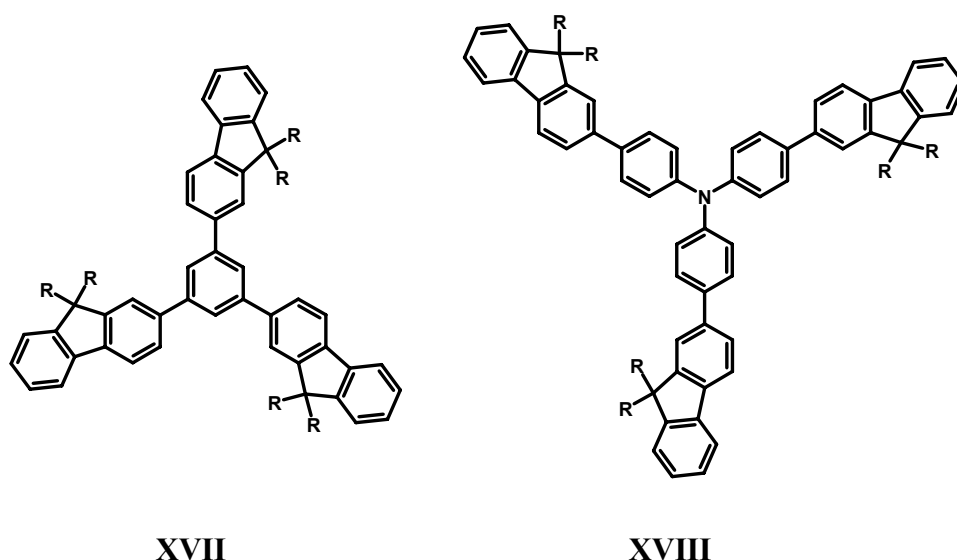


Abbildung 1.16: Strukturformeln der Verbindungen 1,3,5-Tris(9,9-dialkyl-fluorenyl)benzen **XVII** (TFB) und 4,4',4''-Tris(9,9-dialkyl-fluorenyl)triphenylamin **XVIII** (TFPA) (R = Et, Bu, Hex)

Neben den Fluoreszenzemittern, die nur einen Bruchteil der eingesetzten Energie für die Emission von Licht nutzen, werden auch Phosphoreszenzemitter eingesetzt. Mit diesen Verbindungen ist theoretisch möglich, dass 100 % der Anregungsenergie zur Lichtemission genutzt werden. Neben den angeregten Singulettzuständen kann hier von den angeregten Triplettzuständen die Energie zur Emission von Licht nutzbar gemacht werden. Möglich wird dies durch Moleküle, bei denen eine Spinkkehr („inter system crossing“ ICS) bei der Relaxation der angeregten Triplettzustände in den Singulettgrundzustand ermöglicht wird. Im Allgemeinen erleichtern Schwermetalle diesen Vorgang, so dass diese als Phosphoreszenzemitter in Form von Metallkomplexen eingesetzt werden. Ein bekannter Komplex ist Platin 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H23H-porphin⁶⁸ **XIX** (PtOEP, Abbildung 1.17), welches zusammen mit der Matrix Alq₃ **II** in Leuchtdioden als Blauemitter eingesetzt wird. Ein anderes bekanntes Beispiel für einen Phosphoreszenzemitter ist das fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium **VII** (Ir(ppy)₃, Abbildung 1.9) mit dem grün emittierende Leuchtdioden mit hohen Effizienzen hergestellt werden konnten⁶⁹. Die Entwicklung auf dem blauen Sektor erwies sich als weit schwieriger, da es unter anderem entscheidend ist Matrixmaterialien zu finden, die über einen genügend großen Abstand zwischen den HOMO- und LUMO-Niveaus verfügen, so dass die Energie von der Matrix auf den Emitter übertragen wird und nicht umgekehrt. Ein Beispiel dafür, dass trotz dieser Schwierigkeiten Phosphoreszenzemitter mit blauer Emissionsfarbe möglich sind, ist das Iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]picolat⁷⁰ **XX** (FIrpic, Abbildung 1.17), welches zusammen mit N,N'-Dicarbazolyl-3,5-phenyl **XXI** (mCP, Abbildung 1.17), in Leuchtdioden relativ gute Ergebnisse liefert.

Neben dem Einsatz als Emitter können diese Schwermetallkomplexe auch als Medium genutzt werden um die Triplettenergie für Fluoreszenzemitter nutzbar zu machen. So wird zum Beispiel fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium⁷¹ **VII** (Ir(ppy)₃, Abbildung 1.9) zusammen mit 2-Methyl-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene]propan-dinitril **IV** (DCM2, Abbildung 1.4) in Alq₃ **II** eindotiert. Dabei überträgt Ir(ppy)₃ **VII** die Triplettenergie auf den angeregten Singulettzustand des DCM2 **IV**, so dass insgesamt rotes Licht emittiert wird.

Im Allgemeinen dient die Matrix dazu die Anregungsenergie oder die gebildeten Excitonen auf den Emitter zu übertragen, es gibt aber auch Fälle, in denen die

Aufgabe der Matrix hauptsächlich darin besteht zu verhindern, dass es zum Konzentrationsquenching kommt, wie zum Beispiel mit Diphenyldi(o-tolyl)silan⁷² **XXII** (UGH, Abbildung 1.17). Bei dieser so genannten Inertmatrix finden der Ladungstransport und die Bildung der Excitonen direkt am Phosphoreszenzmitter statt. Dies hat den Vorteil, dass eine Matrix mit passenden HOMO- und LUMO-Niveaus zu finden nicht ausschlaggebend für die Effizienz der Leuchtdiode ist. Abbildung 1.17 zeigt die Strukturformeln der erwähnten Phosphoreszenzmitter und Matrixmaterialien.

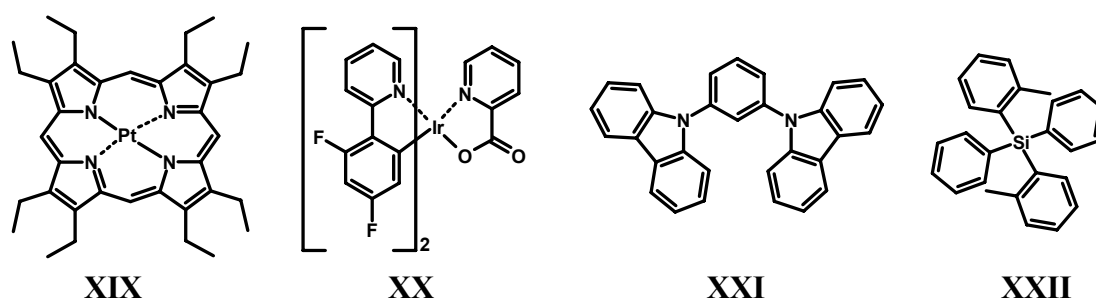


Abbildung 1.17: Strukturformeln der Phosphoreszenzmitter Platin 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H23H-porphin **XIX** (PtOEP) und Iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]picolinat **XX** (FIrpic) und Matrixmaterialien N,N'-Dicarbazolyl-3,5-phenyl **XXI** (mCP) und Diphenyldi(o-tolyl)silan **XXII** (UGH).

1.1.2.4 Elektronentransportmaterialien

Der Einsatz einer Elektronentransportschicht soll dazu dienen die Leistung und die Lebensdauer einer organischen Leuchtdiode zu verbessern. Neben der Erleichterung der Elektroneninjektion sind vor allem die Kontrolle des Elektronentransportes und damit die Kontrolle über die Rekombinationszone die Hauptaufgaben dieser Schicht. Daraus resultiert eine Effizienzsteigerung der organischen Leuchtdiode. Das bekannteste und meist genutzte Material ist das Tris-(8-hydroxyquinolin)aluminium **II** (Alq₃). Es verfügt über eine hohe Elektronenbeweglichkeit⁷³, eine hohe Elektronenaffinität von ca. 3,0 eV und Ionisierungspotential ca. 5,95 eV eine gute thermische Stabilität, ist aufdampfbar und weist gute Filmbildungseigenschaften auf⁷⁴. Neben dieser Metallchelateverbindung werden unter anderem noch Oxadiazole, Triazine⁷⁵ und andere Verbindungen eingesetzt.

Eine Übersicht über die verschiedenen Elektronenleitermaterialien gibt der Übersichtsartikel von A. P. Kulkarni *et al.*⁷⁴ und M. Thelakkat *et al.*⁷⁶.

1.1.2.5 Kathodenmaterialien

Als Kathodenmaterialien werden Metalle mit relativ niedriger Austrittsarbeit eingesetzt. Ein häufig eingesetztes Metall ist das Aluminium mit einer Austrittsarbeit von 4,3 eV⁷⁷, damit ist dieses Metall noch relativ Luftstabil. Um noch bessere Injektionseigenschaften zu erhalten, benutzt man Elektroden mit noch niedrigerer Austrittsarbeit, wie z.B. Calcium mit einer Austrittsarbeit von ca. 2,9 eV. Neben der geringen Austrittsarbeit bietet Calcium auch noch den Vorteil, dass es bei kleinen Schichtdicken relativ transparent ist und damit eine Emission durch die Kathode erlaubt („top emitting“)⁷⁷. Ein gravierender Nachteil ist allerdings, dass Metalle mit einem derartig hohen Fermi-Niveau sehr reaktiv sind und sehr leicht an Luft oxidiert werden, so dass die Leuchtdiode entsprechend geschützt werden muss.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Materialien sind nur ein kleiner Ausschnitt aus dem umfangreichen Gebiet der Materialien für Leuchtdioden, umfangreicheres Material bieten verschiedene Übersichtsartikel^{78, 79} und Bücher^{80, 81}.

1.2 Kombinatorische Aufdampftechnik

Elektronische oder elektrooptische Bauelemente werden üblicherweise durch das Auftragen von dünner organischer Schichten, Keramik-, Halbleiter- und Metallschichten hergestellt. Für die Konfiguration dieser zum Teil komplexen und vielschichtigen Bauelemente spielen die Materialeigenschaften und die -anordnung, die Schichtenabfolge und -dicke eine entscheidende Rolle. Um das Zusammenspiel all dieser Parameter schnell und effizient untersuchen zu können, ist ein kombinatorischer Ansatz sehr vorteilhaft. Hier kann eine Optimierung der einzelnen Parameter, durch Erstellen einer Sektorenbibliothek unter gleichen äußeren Bedingungen, mit verschiedenen Sektoren variierender Materialzusammenstellung plus Referenzsektoren, erreicht werden.

Am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I wurden die ersten Versuche derartige kombinatorische Sektorenbibliothek mittels der Aufdampftechnik zu erstellen 1998 erfolgreich unternommen^{1, 2, 82 - 84}. Um unterschiedliche Sektoren zu erzeugen, wurde während des Aufdampfprozesses die Substratposition verändert und es wurden unterschiedliche Masken verwendet. Dieser Ansatz, Sektorenbibliotheken mittels kombinatorischem Aufdampfens zu erstellen, wurde im Arbeitskreis der Makromolekularen Chemie I eingesetzt zur Erforschung organischer Leuchtdioden^{85 - 89}, organischer Solarzellen^{90, 91}, des Orientierungsverhaltens formanisotroper funktioneller Moleküle auf Orientierungsschichten⁸⁴ und der in-situ Präparation und Orientierung von stäbchenförmigen und thermostabilen aromatischen Polyimiden^{92, 93}.

Langsam werden die kombinatorische Aufdampftechnik und andere kombinatorische Techniken zu Standardwerkzeugen für verschiedene Forschungsgruppen, die sich mit der Optimierung, dem Vergleich und der Untersuchung von Materialien und von organischen, elektrooptischen Dünnschichtbauelementen beschäftigen^{94 - 99}. Eine Sammlung verschiedener Artikel, die sich mit kombinatorischen Techniken zur Untersuchung funktioneller Materialien beschäftigen, erschien in einer Spezialausgabe des MRS Bulletin¹⁰⁰ und einen Spezialband der Zeitschrift

Macromolecular Rapid Communications¹⁰¹. Der kombinatorische Ansatz hat heutzutage auch in die Fabrikation elektrooptischer Geräte Einzug gehalten, so werden zum Beispiel in einem System, das mit gepulster Laserablation und chemischer Plasmabedampfung arbeitet über austauschbare Masken, kombinatorisch Solarzellen hergestellt¹⁰². Des weiteren wird das Erstellen kombinatorische Sektorenbibliotheken genutzt um Halbleitersensoren¹⁰³, vielschichtige transparente leitende dünne Oxidfilme^{104, 105}, amorphe dielektrische Gate-Materialien¹⁰⁶, Feldeffekttransistoren¹⁰⁷, die Zusammensetzung von metastabilen harten Mehrkomponenten-Beschichtungen¹⁰⁸, blauen Phosphoreszenzmittermaterialien¹⁰⁹ oder anderen anorganischen Kathodolumineszenzsystemen¹¹⁰ zu optimieren. Ein anderes Gebiet, auf dem die kombinatorische Herangehensweise genutzt wird, ist die Untersuchung des Effektes von Katalysatoren und unterschiedlichen Oberflächen auf das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhrchen¹¹¹.

Diese Beispiele zur Anwendung der kombinatorischen Technik in Verbindung mit dem Aufdampfprozess zeigen die Effektivität und Kosteneffizienz dieser Methode für die Entwicklung und Optimierung neuer Materialien und Materialkombinationen.

2 Aufgabenstellung und Motivation

Im Rahmen dieser Arbeit soll die am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I vorhandene Aufdampfanlage technisch weiterentwickelt werden, damit diese die Anforderungen der Untersuchung und Optimierung von komplexeren Multischichtsystemen (z.B. Abbildung 1.12) besser erfüllen kann. Einhergehend mit dieser Weiterentwicklung werden verschiedene Substanzen auf ihre Eignung als Emitter in organischen Multischichtleuchtdioden untersucht.

Ausgehend von dem Aufbau zur kombinatorischen Herangehensweise mit Hilfe der Aufdampftechnik, die am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I von Christoph Schmitz et al. entwickelt^{1, 2} wurde, werden im Rahmen der Dissertation verschiedene *Umbauten und Erweiterungen an der Aufdampfanlage* durchgeführt, die das kombinatorische Arbeiten erleichtern und verbessern sollen. Dazu sollen drei der fünf von Hand gesteuerten widerstandgeheizten Quellen durch *computergesteuerte Effusionsquellen* ausgetauscht werden. Die Effusionsquellen erlauben eine exaktere Kontrolle der Temperatur innerhalb der Quelle. Um die Steuerung des Aufdampfprozesses weiter zu verbessern, sollen zu den zwei bereits vorhandenen Sensoren zur Detektion der Aufdampfrate zusätzlich drei weitere Sensoren eingebaut werden. Diese sollen so an die einzelnen Effusionsquellen angebracht werden, dass diese die Aufdampfrate der einzelnen Quellen direkt detektieren können, ohne dass sie, bei gleichzeitigem Betrieb mehrerer Quellen, von den anderen Quellen beeinflusst werden. Die wohl einschneidendste Veränderung ist der geplante Austausch des bisher verwendeten in seiner Position festen Maskenschlittens und Substrathalters. Es soll eine neue Einheit entwickelt werden, die während des Aufdampfens über den Quellen rotiert und in den die kombinatorischen Werkzeuge, unterschiedliche Masken und *drehbarer Substrathalter*, integriert sind. Beim starren Aufbau ist die Position des zu bedampfenden Substrates bezüglich der Quellen während des Aufdampfprozesses fixiert, was zu einem Schichtdickengradienten führt, der abhängig von der Quellenposition unterschiedlich groß ist. Durch den Einsatz eines rotierenden Aufbaus sollen diese Gradienten reduziert werden bzw. ganz verschwinden. Der neue Aufbau bietet überdies Platz für *zusätzliche Masken*, was das erzeugen *komplexerer kombinatorischer Sektorenbibliotheken* ermöglicht, ohne dass der Fertigungsprozess

für den Austausch von Masken unterbrochen werden muss. Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel ist, dass die Blende selbst mit Masken versehen werden kann, was bei dem derzeitigen Aufbau nicht möglich ist, dies erleichtert die Erstellung von Sektorenbibliotheken, besonders für Sektoren mit unterschiedlichen Schichtdicken oder Gast/Matrix-Konzentrationen.

Außerdem ist geplant eine *Inertgaskammer* an die Aufdampfkammer anzubringen, um Substrate unter Inertgas zwischenlagern oder organische Leuchtdioden unter Inertgas verkapseln zu können und sie damit vor Sauerstoff und Feuchtigkeit zu schützen.

Neben der Weiterentwicklung und Testens der kombinatorischen Aufdampftechnik sollen verschiedene *Emittersubstanzen für organische Leuchtdioden* mit dieser Anlage untersucht werden. Damit dies schnell und effizient geschehen kann, wird die kombinatorische Herangehensweise gewählt. Die kombinatorische Arbeitsweise soll durch die Möglichkeiten der Aufdampfanlage, Erzeugung von Gradienten und Aufdampfen verschiedener Sektoren mit variierendem Schichtaufbau unterschiedlicher Substanzen, verwirklicht werden. Für all diese Experimente müssen aber zuerst geeignete Sektorenbibliotheken, mit deren Hilfe diese komplexen Fragestellungen effizient bearbeitet werden können, geplant und entwickelt werden. Als Emitttermaterialien sollen solche ausgewählt werden, die in einer der Grundfarben rot, grün oder blau fluoreszieren. Diese drei Farben werden benötigt um einen Bildschirm aus organischen Leuchtdioden ohne Farbfilter zu betreiben.

Zuerst sollen anhand eines bekannten Leuchtdiodenaufbaus nach M. A. Baldo et al.³⁶ mit dem *grünen Phosphoreszenzemitter* fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium erste Sektorenbibliotheken erstellt werden, in denen die Emitterschichtdicke und die Emitterkonzentration in einem *Gast/Matrix-System* systematisch variiert und somit optimiert werden sollen. Diese Versuche mit dem literaturbekannten System sollen unter anderem die kombinatorischen Möglichkeiten der Anlage ausloten. Anschließend sollen kombinatorische Experimente mit neuen grünen Emittersubstanzen erarbeitet werden und auf diese Weise die Emitter charakterisiert und optimiert werden.

Bei den *rot emittierenden Materialien* soll zunächst ebenfalls auf eine literaturbekannte Substanz, das rot fluoreszierende 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran zurückgegriffen werden. Die ersten

kombinatorischen Experimente sollen auch hier zur Einarbeitung in die kombinatorische Untersuchung der Eigenschaften von fluoreszierenden Materialien dienen. Dabei sollen die Einflüsse unterschiedlicher Konzentrationen des fluoreszierenden Materials in einer Matrix auf die Fluoreszenzwellenlänge und die Intensität im Feststoff untersucht werden. Auch hier soll mittels der Kombinatorik ein großer Bereich in einem Experiment untersucht werden, so dass die optimale *Gast/Matrix-Zusammensetzung* schnell ermittelt werden kann. Sind diese einführenden Experimente abgeschlossen, sollen auch im roten Bereich neue Emittermaterialien untersucht werden. Neben der Variation der Gast/Matrix-Zusammensetzung, sollen auch hier unterschiedliche Leuchtdiodenaufbauten untersucht werden, um die Einflüsse der unterschiedlichen Schichten näher untersuchen zu können.

Schließlich sollen auch *blau fluoreszierende Materialien* auf ihre Eignung als Emittermaterial hin untersucht werden. Da neue Substanzen, die bis jetzt noch nicht in Leuchtdioden eingesetzt wurden, untersucht werden sollen, muss ein geeigneter Leuchtdiodenaufbau entwickelt werden. Dazu sollen unterschiedliche Matrixmaterialien, unterschiedliche *Gast/Matrix-Zusammensetzungen* und unterschiedliche Funktionsschichtanordnungen untersucht werden. Die größte Schwierigkeit bei blau emittierenden Materialien liegt darin, dass diese über eine relativ große Bandlücke verfügen und ein Matrixmaterial gefunden werden muss, welches eine noch größere Bandlücke besitzt oder zumindest den Energieübertrag auf den Emitter vor der strahlungslosen Relaxation bzw. vor der eigenen Emission bevorzugt. Daher sollen in diesem Abschnitt hauptsächlich verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Matrix untersucht werden.

In Abbildung 2.1 werden in einem Flussdiagramm die einzelnen Arbeitsziele dieser Dissertation noch einmal schematisch aufgeführt.

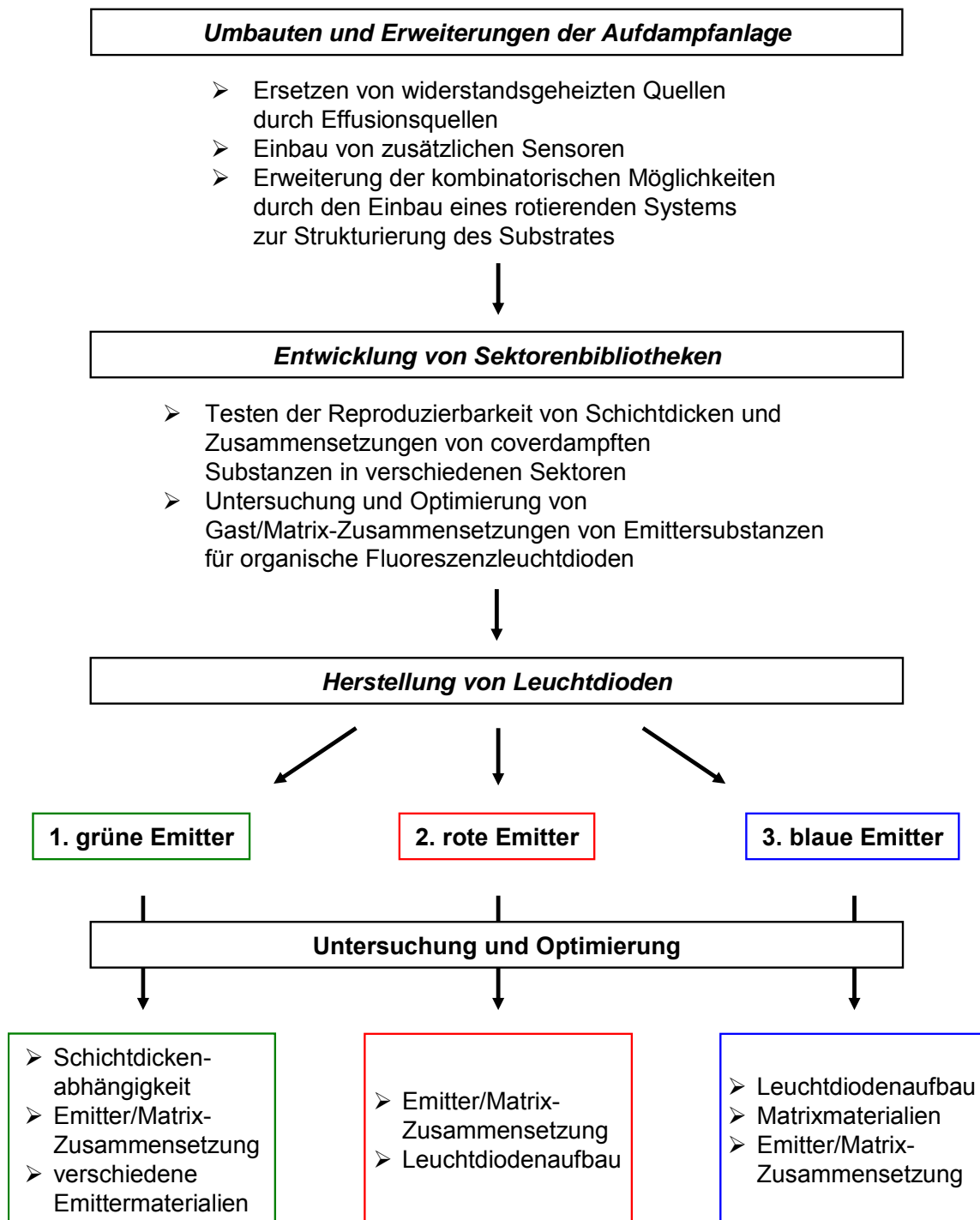


Abbildung 2.1: Flussdiagramm der Arbeitsziele der vorliegenden Dissertation. Dabei wird besonders Gewicht auf die Weiterentwicklung der Aufdampfanlage und der kombinatorischen Arbeitstechnik gelegt. Die kombinatorische Arbeitstechnik wird dann zur Untersuchung organischer Substanzen auf ihre Eignung als Emittersubstanzen in organischen Leuchtdioden und für deren Optimierung eingesetzt.

3 Kombinatorische Aufdampftechnik

In diesem Kapitel wird die Erweiterung der eingesetzten Aufdampfanlage im Hinblick auf Quellenposition, Aufdampftrattendektion mittels Schwingquarzen und die Weiterentwicklung des kombinatorischen Equipments, im Hinblick auf Erhöhung der Maskenzahl und deren flexibleren Einsatz, beschrieben.

Als Basis dient eine kommerziell erhältliche Aufdampfkammer, die mit mehreren Quellen zum Aufdampfen von organischen Materialien und Metallen ausgestattet ist. Durch kontrollierte Blendenbewegung in Kombination mit verschiedenen Masken und der kontrollierten Drehbarkeit des Substrates können komplexere und vielseitigere Sektorenbibliotheken mit unterschiedlichsten Materialkombinationen erstellt werden. Durch eine kontinuierliche Blendenbewegung, mit definierbarer Geschwindigkeit, oder einer schrittweisen Bewegung, werden lineare bzw. Stufengradienten erzeugt. Des Weiteren können, durch den Einsatz unterschiedlicher Masken und der Rotation des Substrates, Sektoren mit unterschiedlichen Materialkombinationen erstellt werden. Eine weitere Option für unterschiedliche Materialkombinationen bietet das Coverdampfen zweier oder mehrerer Materialien zur Bildung von Gast/Matrix-Systemen. Kombiniert man diese Techniken, Erzeugung von verschiedenen Sektoren mit unterschiedlichen Materialabfolgen, von Schichten mit Gast/Matrix-Systemen und von verschiedenen Schichtdicken, können sehr komplexe Bibliotheken angefertigt werden. Diese können anschließend auch effizient und schnell mittels des UV/Vis-Spektrometers FLASHScan® 530 charakterisiert werden. Dieses Instrument erlaubt paralleles Messen von UV/Vis-Absorption oder Lumineszenz mit zwölf Kanälen. Die UV/Vis-Spektren dienen der Überprüfung, der unzersetzten Aufdampfbarkeit der verwendeten Substanzen und der Kontrolle der Schichtdickenkonstanz über das gesamte Substrat. Auch die Fluoreszenzmessungen dienen der Überprüfung und Charakterisierung der aufgedampften Substanz. Darüber hinaus wurden in Photolumineszenzvorversuchen für organische Leuchtdioden, die optimale Zusammensetzung von Gast/Matrix-Systemen von Fluoreszenzfarbstoffen

bestimmt. Für die Charakterisierung der organischen Leuchtdioden hingegen werden selbst angefertigte Messapparaturen eingesetzt.

3.1 Weiterentwicklung der Aufdampfanlage

Die Grundidee des kombinatorischen Aufdampfverfahrens beruht auf der Möglichkeit eine Sektorenbibliothek mit unterschiedlichen Materialaufbauten und -kompositionen inklusive Referenzsektoren in einem Experiment unter gleichen Bedingungen zu erstellen. Dies erlaubt eine effiziente Untersuchung und einen direkten Vergleich der Eigenschaften dieser Kombinationen. Diese Methode findet in elektrooptischen Bauelementen ihre praktische Anwendung, unter anderem in der Optimierung, sowohl für die Auswahl der Materialien als auch für deren Zusammensetzung.

Ausgehend von der Aufdampfanlage, wie sie C. Schmitz während seiner Diplomarbeit und Doktorarbeit aufgebaut und eingesetzt hat (Abbildung 3.1)^{1, 2}, wurde diese im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit weiterentwickelt und verbessert.

Anfänglich standen für die Durchführung kombinatorischer Experimente fünf widerstandsgeheizte Quellen zur Verfügung, mit diesen wurden sowohl die organischen Substanzen als auch Salze in Molybdänschiffchen und Aluminium mittels Wolframwendeln verdampft. Der Abstand der Quellen zum Substrat betrug ca. 25 cm. Für die Kontrolle der Aufdampftrate befanden sich insgesamt zwei Schwingquarze in der Nähe des Substrates.

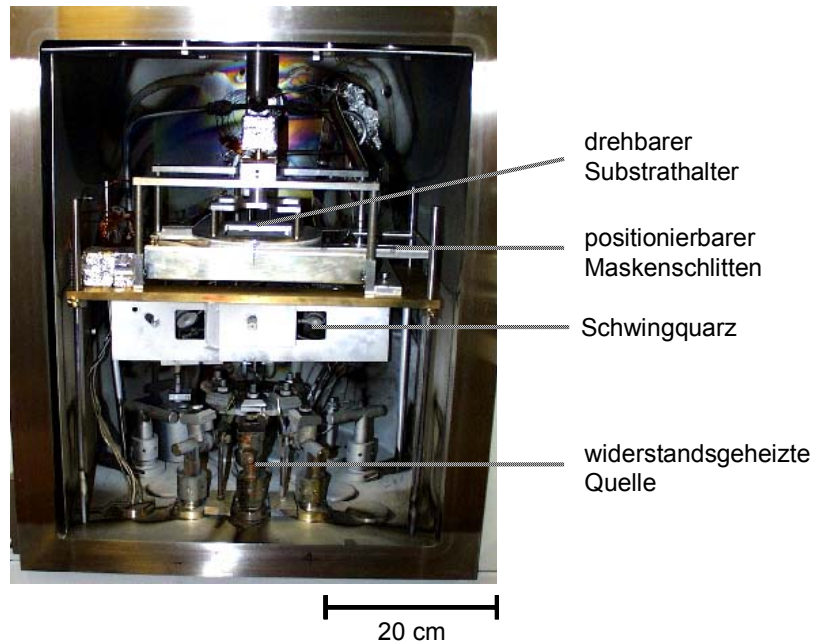


Abbildung 3.1: Aufbau der kombinatorischen Aufdampfanlage mit fünf widerstandsgeheizten Quellen, zwei Schwingquarze zur Messung der Aufdampfrate und der Schichtdicke, einer Blende vor dem Substrat (nicht sichtbar), einen positionierbaren Maskenschlitten für maximal drei Masken und einen drehbaren Substrathalter (Stand: 2001, Dissertation von C. Schmitz²).

Zur Strukturierung und Sektorenerzeugung auf dem Substrat stand ein drehbarer Substrathalter und ein positionierbarer Maskenschlitten (Abbildung 3.2a) zur Verfügung. Da diese Einheiten entscheidend für die Erstellung kombinatorischer Sektorenbibliotheken sind und sich das Grundprinzip auch bei der Weiterentwicklung der Anlage nicht geändert hat, folgt eine nähere Beschreibung dieser Einheiten.

Zur Positionierung des Substrates ist ein um 360° in der Ebene drehbarer Substrathalter (Abbildung 3.2b) vorhanden. In diesen kann ein Substrat der Größe $76 \times 76 \text{ mm}^2$ eingesetzt und bedampft werden. Dadurch dass das Substrat drehbar positioniert wird, ist es möglich zusammen mit verschiedenen Masken komplexe Strukturen zu erstellen. Diese Masken (eine Auswahl von unterschiedlichen Masken ist in Abbildung 3.2d zu sehen) wurden in den Maskenschlitten (Abbildung 3.2c) eingelegt. Dieser konnte maximal drei unterschiedliche Masken aufnehmen. Mit einem Schrittmotor konnten diese direkt unter dem Substrat positioniert werden. Je nach Erfordernis wurde die komplette Maske unter dem Substrat positioniert, um eine konstante Schichtdicke zu erzeugen oder sie wurde definiert, während des Aufdampfprozesses, unter das Substrat gefahren um einen Schichtdickengradienten zu erzeugen, entweder einen linearen oder einen Stufengradient.

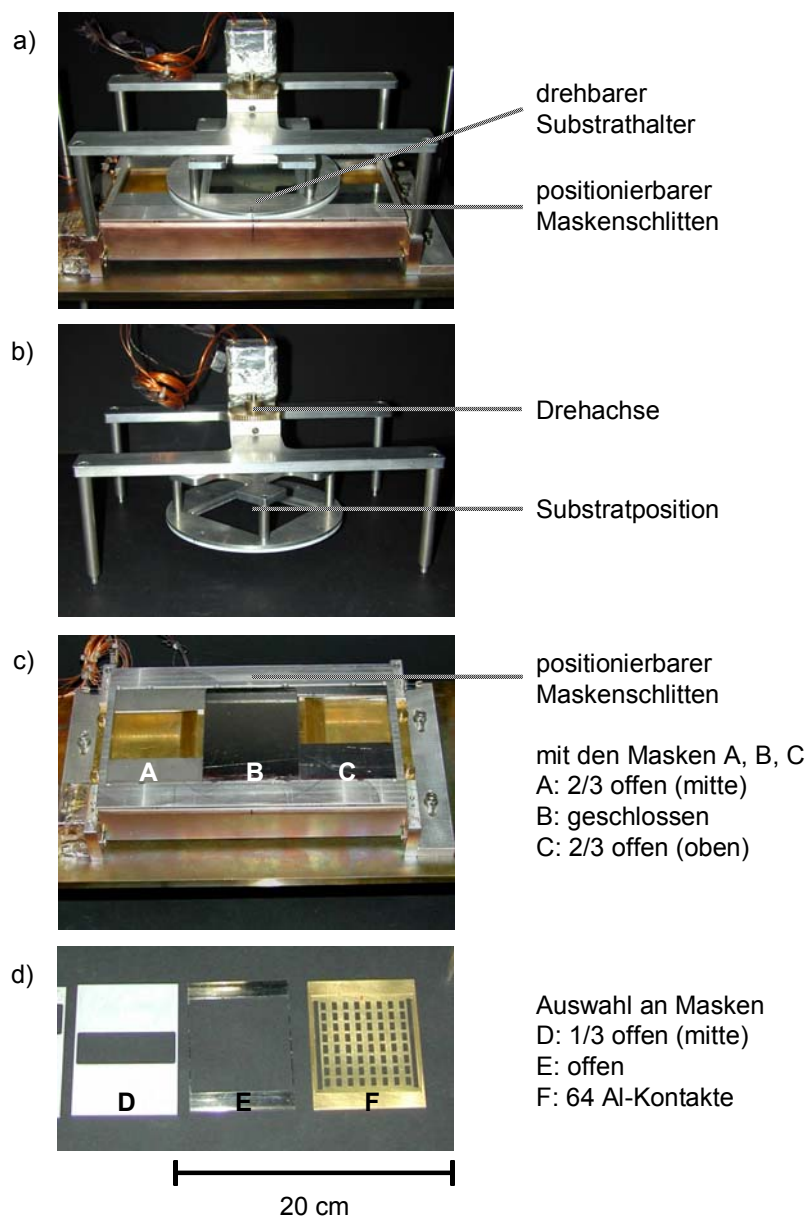


Abbildung 3.2: Detailansicht des kombinierten Substrathalters und Maskenschlittens (a). Bild b) zeigt den Substrathalter, in dem das Substrat positioniert und der in der Ebene um 360° drehbar ist. Der Maskenschlitten (c) ist für drei Masken konzipiert. Eine Auswahl an verschiedenen Masken ist in Bild d) zu sehen.

Die eingesetzte Aufdampfanlage wurde so konzipiert, dass es möglich war in einem Experiment viele wissenschaftliche Fragestellungen im Hinblick auf Materialeigenschaften und dem Zusammenspiel verschiedener aufgedampfter Materialien zu beantworten.

So wurde zum Beispiel in vorhergehenden Arbeiten an dieser Apparatur schon die Eigenschaften einfacher grüner Singulettleuchtdioden untersucht^{2, 112 - 116}. Darüber hinaus das Orientierungsverhalten starrer Moleküle auf verschiedenen Orientierungsschichten oder Oberflächen untersucht^{83, 92}. Auch wurden in Solarzellen

die Auswirkungen unterschiedlicher Schichtenabfolgen, die Änderung des Absorptionsverhaltens verschiedener Farbstoffe, die mit unterschiedlicher Schichtdicke übereinander gedampft wurden, untersucht⁹¹.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf unterschiedliche Emittoren für Multischichtleuchtdioden. Dazu ist es zum Beispiel notwendig unterschiedliche Gast/Matrix-Verhältnisse, unterschiedliche Emitterschichtdicken und verschiedene Schichtabfolgen zu testen. Um die komplexen Bibliotheken, die hierfür notwendig sind, zu erstellen wird die kombinatorische Herangehensweise eingesetzt. Denn auf diese Weise können Gradienten und Stufengradienten mit Hilfe einer offenen und einer geschlossenen Maske, die als Blende dient, mittels unterschiedlicher Bewegung des Maskenschlittens hergestellt werden (Abbildung 3.3).

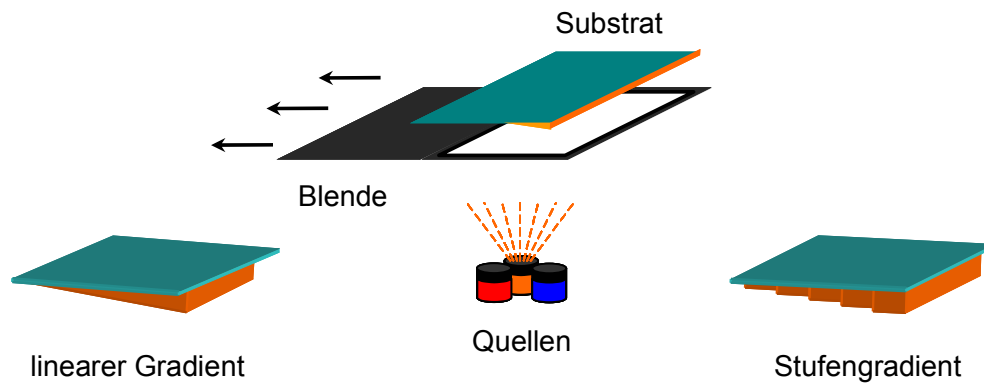


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Prinzips der Erzeugung eines linearen bzw. Stufengradienten. Ein linearer Gradient wird durch eine gleichmäßige, ein Stufengradient durch eine schrittweise Blendenbewegung erhalten. Der Schlitten muss hierfür mit einer offenen und einer geschlossenen Blende ausgestattet sein.

Wird die Blende mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, entsteht ein linearer *Gradient*, bewegt man die Blende schrittweise vor das Substrat, ein Schritt erfolgt nachdem eine bestimmte Schichtdicke erreicht wurde, entsteht ein Stufengradient. Ein linearer Gradient muss dabei nicht zwangsläufig bei einer Schichtdicke von null enden. Ist die Blende bei Beginn des Aufdampfprozesses ganz geöffnet, kann zuerst eine bestimmte Schichtdicke aufgedampft werden und danach, durch langsames schließen der Blende, ein Gradient erzeugt werden bzw. beginnt man mit der geschlossenen Blende und bewegt den Schlitten in Richtung der offenen Maske, kann, sobald der Gradient fertig gestellt ist, das Substrat weiter bedampft werden, bis die gewünschte Schichtdicke erlangt ist.

Sektoren mit unterschiedlichen Materialkompositionen werden durch verschiedene Masken oder ein Zusammenspiel von Masken und Substratpositionierung hergestellt. Mehrere Materialien durch unterschiedliche Masken aufgedampft, ergeben Sektoren mit einer unterschiedlichen Schichtabfolge. Im nachfolgendem Beispiel (Abbildung 3.4) wird schematisch gezeigt, wie Sektoren mit unterschiedlichen Schichtabfolgen erzeugt werden. Zuerst wird Substanz 1 auf das ganze Substrat aufgedampft (Schritt 1). Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke, wird der Aufdampfprozess mit Substanz 1 beendet, der Maskenschlitten bewegt sich auf die Maskenposition mit der Maske 2 und die Substanz 2 wird aufgedampft (Schritt 2). Der dritte Schritt, die Erzeugen zweier weiterer Sektoren, ist auf verschiedene Arten möglich. Zum Beispiel können, wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist, weitere Sektoren mittels einer weiteren Maske erstellt werden. Es ist auch möglich diese Sektoren zu erzeugen, indem man den Substrathalter um 90° dreht. Anschließend wird Substanz 3 aufgedampft. Die zweite Variante wurde mit diesem kombinatorischen Aufbau bevorzugt eingesetzt, da die Anzahl der vorhandenen Masken auf drei beschränkt ist. Mit der beschriebenen Arbeitsweise entstehen vier verschieden Sektoren mit unterschiedlicher Schichtabfolge.

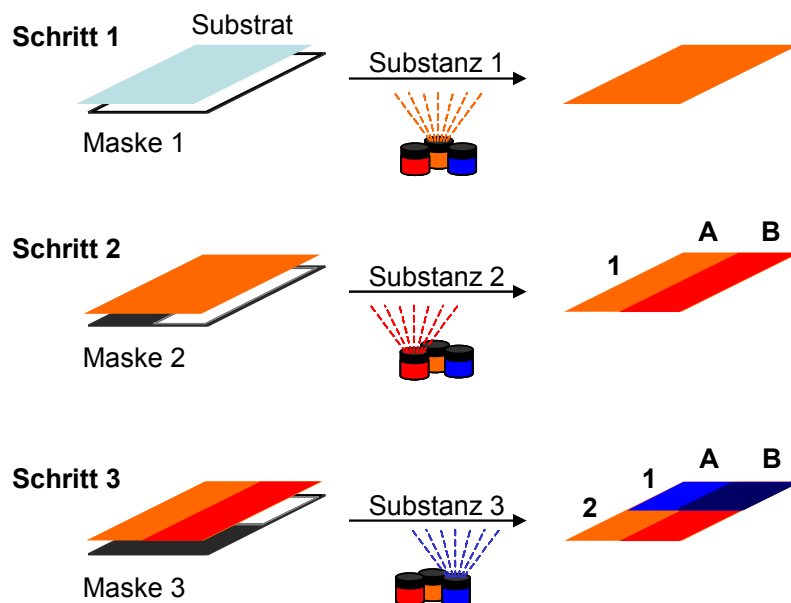


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Erzeugung von Sektoren mit unterschiedlicher Schichtenabfolge verschiedener Materialien, erreicht durch den Einsatz verschiedener Masken.

Neben dem Aufdampfen von Gradienten oder von unterschiedlichen Schichtabfolgen bei dem jeweils nur eine Substanz pro Schicht aufgedampft wird, gibt es noch die Möglichkeit zwei oder mehrer Materialien in definierten Verhältnissen gleichzeitig aufzudampfen (Abbildung 3.5) und damit die *Zusammensetzung* zu ändern. Dabei entstehen Materialkombinationen, die aufgrund des Coverdampfens vergleichbar zu homogenen Mischungen sind.

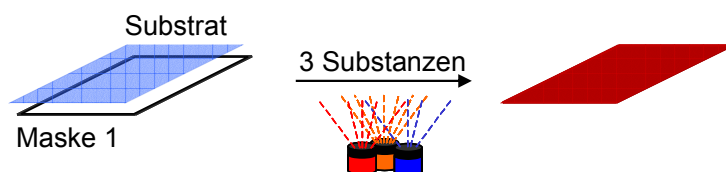


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Coverdampfungsperiments am Beispiel von drei gleichzeitig betriebenen Quellen mit unterschiedlichen Substanzen und Aufdampfraten.

Diese Fülle an Möglichkeiten erfordert es, dass die *kombinatorischen Experimente* vor der Durchführung sorgfältig geplant werden.

Im Folgenden wird ein Beispiel für eine kombinatorische Sektorenbibliothek vorgestellt, wie sie zur Charakterisierung von Emittersubstanzen für organische Leuchtdioden in dieser Arbeit verwendet wurde. Der Ansatz, der zur Entwicklung dieser Sektorenbibliothek führte, war, dass das komplexe Zusammenspiel der unterschiedlichen Funktionsschichten, die für den Aufbau einer Leuchtdiode zur Verfügung stehen, im Hinblick auf die Emission und Effizienz verschiedener Emitttermaterialien untersucht werden sollte. Dazu war es nötig die Funktionsschichten systematisch in Leuchtdioden zu variieren (Abbildung 3.6). Bei diesem Vorhaben erlaubte und beschleunigte die kombinatorische Vorgehensweise die Durchführung dieses Vergleichs. In diesem Beispiel wurde der Einsatz unterschiedlicher Masken und die Möglichkeit die Blende schrittweise zu bewegen genutzt. Für die gewünschte Charakterisierung sollte der Einfluss unterschiedlicher Schichtdicken einer Substanz zunächst nicht beachtet werden. Für die Optimierung auf Schichtdicken bzw., bei gedopten Schichten, auf ein bestimmtes Verhältnis folgen weitere Experimente, wie in späteren Kapiteln beschrieben.

Wie in Abbildung 3.6 dargestellt, soll auf das Substrat, das schon mit der ITO-Anode beschichtet ist, eine Hälfte (**Reihe 1**) mit einem Lochleiter (LTS = Lochtransportschicht) bedampft werden. Anschließend wird auf die gesamte Substratfläche der Emitter (EMS = Emitterschicht) aufgedampft. Damit befindet sich in **Reihe 2** der Emitter im direkten Kontakt mit der Anode, was sich sehr schlecht auf die Eigenschaften der meisten organischen Leuchtdioden auswirkt. Denn dann besteht die Möglichkeit, dass die gebildeten Excitonen zur Elektrode diffundieren, dort quenchen und damit die Effizienz der Leuchtdiode herabsetzen, oder dass die Injektion von Löchern in die organische Schicht erschwert wird, damit ein Ungleichgewicht beim Ladungstransport entsteht und die Elektronen direkt bis zur Anode wandern, ohne dass überhaupt Excitonen gebildet werden. Trotz dieser Nachteile und mit dem Bewusstsein, dass die endgültige Leuchtdiode wahrscheinlich nicht oder allenfalls schlecht ohne Lochleiter funktionieren wird, werden diese Sektoren als Referenzsektor benutzt, da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten eingesetzten Lochleitern um blaue Fluoreszenzemitter handelt, die für einen Anteil an der Emission oder für die komplette Emission verantwortlich sein könnten. Besonders bei Versuchen mit neuen chemischen Verbindungen für blaue Emission war es von Interesse, ob in der Leuchtdiode wirklich der eingesetzte Emitter leuchtet oder die Lochtransportschicht.

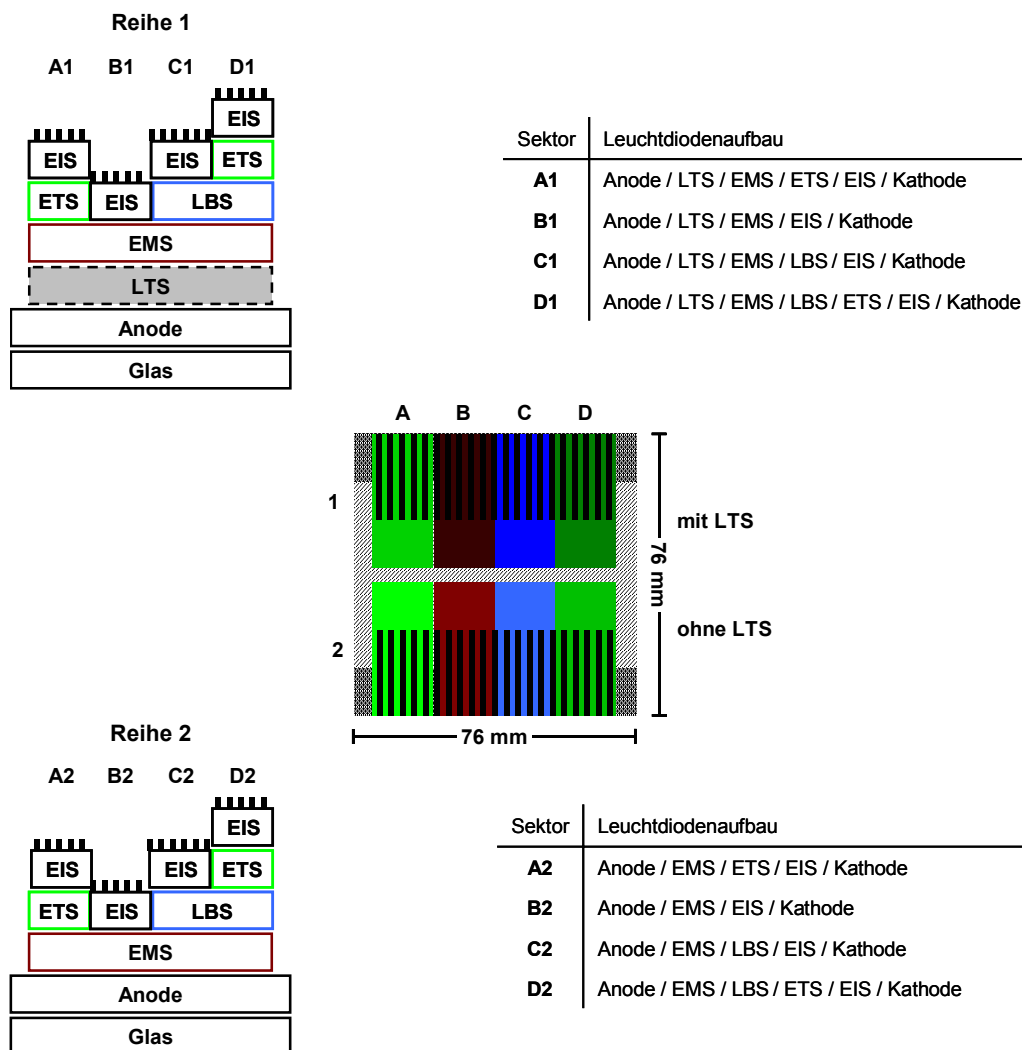


Abbildung 3.6: Schemazeichnung einer entwickelten kombinatorischen Sektorenbibliothek, wie sie zur Untersuchung von Emittersubstanzen eingesetzt wurde. Die Zeichnungen links oben und unten zeigen die Schichtabfolge in der kombinatorischen Sektorenbibliothek.

Links sind die Sektoren der **Reihe 1** von A – D abgebildet und die Sektoren der **Reihe 2** von A - D. Die Abbildung gibt nur den Aufbau, nicht das Verhältnis der Schichtdicken zueinander wieder.

In den Legenden auf der rechten Seite sind die Leuchtdiodenaufbauten für die einzelnen Sektoren der **Reihe 1** und **2** beschrieben.

In der Mitte ist die Draufsicht auf das Substrat mit Skalierung abgebildet.

Die verwendeten Abkürzungen stehen für

LTS: Lochtransportschicht

EMS: Emitterschicht

LBS: Lochblockierschicht

ETS: Elektronentransportschicht

EIS: Elektroneninjektionsschicht.

Anschließend wird in den Sektoren **C1**, **C2**, **D1** und **D2** ein Lochblocker (LBS = Lochblockierschicht) aufgedampft. Besonders interessant ist später ein Vergleich der Sektoren **B1** und **C1** bzw. **B2** und **C2**. Es wird untersucht, ob eine blockende Schicht notwendig ist, um die sich im Allgemeinen schneller bewegenden Löcher in der Emitterschicht zu halten bzw. die Wanderung der Excitonen zur Kathode zu verhindern oder kann auf diese Schicht verzichtet werden. Als letzte organische Schicht wird in den Sektoren **A1**, **A2**, **D1** und **D2** ein Elektronenleiter (ETS = Elektronentransportschicht) aufgedampft. Diese Sektoren werden mit den anderen verglichen, um zu überprüfen, ob eine derartige Schicht überhaupt nötig ist, oder ob der Lochblocker als Elektronenleiter ausreicht. Ferner wird die Elektrolumineszenz der Sektoren mit der ETS mit den andern Sektoren verglichen. Ähnlich wie bei den Lochleitern, sind die gebräuchlichen Elektronenleiter selbst fluoreszierend und können somit unerwünschte Emissionen verursachen, falls Löcher bis zu dieser Schicht wandern und dort mit Elektronen rekombinieren. Für diese Fragestellung werden besonders die Sektoren **A1** und **D1** bzw. **A2** und **D2** verglichen. Vor allem steht hier die Frage im Vordergrund, ob die Charakteristika der Leuchtdiode durch den Einsatz einer Elektronentransportschicht verbessert werden und ob man eine Lochblockierschicht benötigt um störende Emissionen zu verhindern. Um die Leuchtdioden zu vervollständigen, wird auf alle Sektoren eine Elektroneninjectionsschicht (EIS) aufgedampft und schließlich zur Kontaktierung die Metallkathoden.

Dieses Beispiels zeigt die Stärken der kombinatorischen Aufdampftechnik, schneller und effizienter Vergleich verschiedener Materialkompositionen.

3.1.1 Einbau neuer Quellen

Für das Verdampfen von organischen Materialien erwiesen sich die widerstandsgeheizten Quellen als relativ schwierig handhabbar, da diese relativ grob über ein Potentiometer geregelt wurden und schon kleine Veränderungen in der Einstellung Auswirkungen auf die Aufdampfrate zur Folge hatten. Des Weiteren gestaltete sich das kontrollierte Coverdampfen zweier oder mehrerer Substanzen mit nur zwei Schwingquarzen, die alle Quellen mit einem vorgegebenen Verhältnis

detektieren, als schwierig. Um diese Probleme zu lösen, wurden einige Verbesserungen an der Anlage vorgenommen. Der neu konzipierte Aufdampfteil ist in Abbildung 3.7 dargestellt. In Abbildung 3.7 wurden der Substrathalter und der Maskenschlitten entfernt, um die neue Position der bereits vorhandenen zwei Schwingquarze zeigen zu können. Diese sind jetzt viel näher am Substrat, um eine genauere Kontrolle der Schichtdicke zu gewährleisten. In dieser Abbildung ist auch die Blende zu sehen, die direkt unterhalb des Substrates angebracht ist. Sie war notwendig, um das Substrat abzudecken, während die Aufdampfrate bei den verbleibenden widerstandsgeheizten Quellen eingestellt wurde.

Um eine bessere Kontrolle des Aufdampfprozesses für organische Substanzen zu gewährleisten, wurden drei Widerstandsheizter gegen drei Effusionsquellen (Detailansicht, siehe Abbildung 3.8) ausgetauscht. Diese ermöglichen eine exaktere Temperaturregelung und damit eine bessere Kontrolle der Aufdampfrate und ein schonenderes Aufdampfen der organischen Materialien.

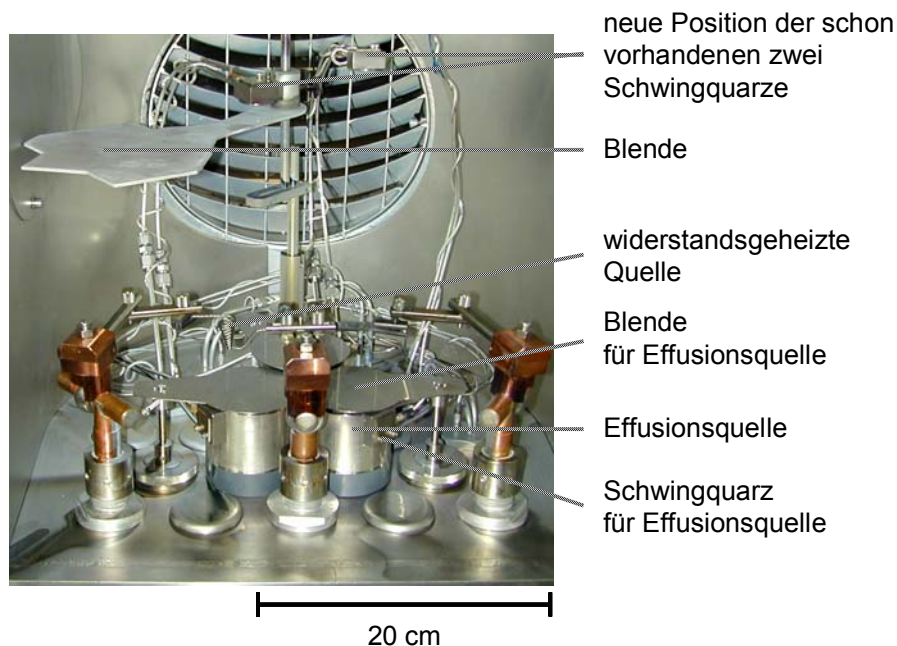


Abbildung 3.7: Ansicht in die umgebaute Aufdampfkammer (ohne Maskenschlitten und Substrathalter), um die beiden neu positionierten Schwingquarze und die Blende, die sich direkt unterhalb des Substrates befinden, sichtbar zu machen. Es wurden drei der fünf Widerstandsheizter ausgetauscht und durch drei Effusionsquellen, die jeweils von einem Schwingquarz detektiert und über eigene Blenden separat geöffnet werden, ersetzt.

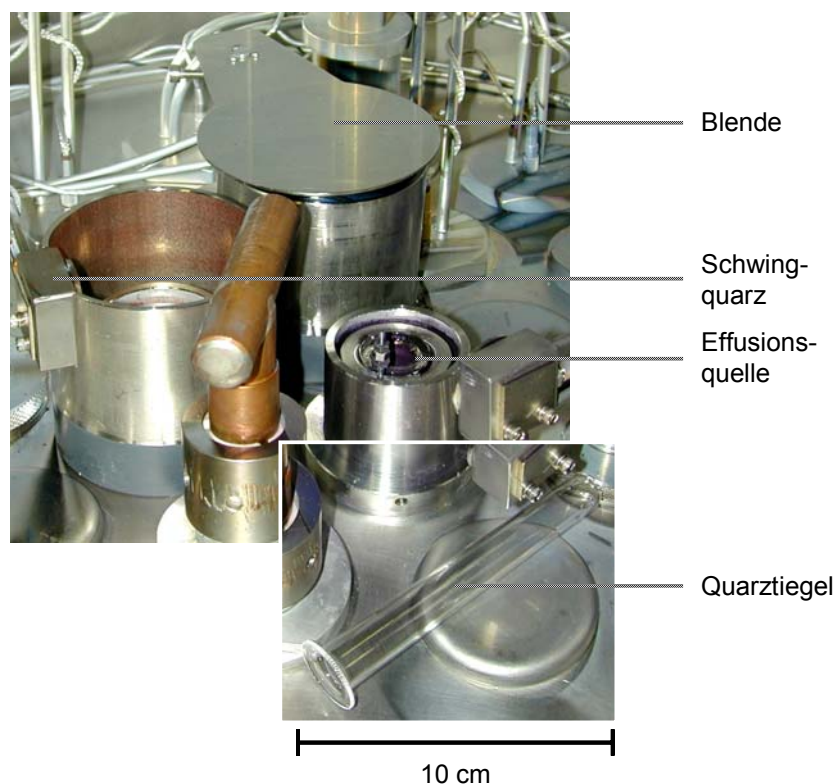


Abbildung 3.8: Detailansicht der drei Effusionsquellen, jeweils ausgestattet mit einer Blende, einem Sensor und Quarztiegel.

Die organischen Substanzen werden für diesen Quellentyp in Quarztiegel eingefüllt, was ein einfaches und schnelles Austauschen der Substanzen bzw. ein problemloses Nachfüllen ermöglicht. Um nun das Coverdampfen mehrerer Substanzen genauer aufeinander abstimmen zu können, wurden diese Zellen zusätzlich jeweils mit einem separaten Schwingquarz und einer Blende versehen. Dies erlaubt es in den drei Effusionsquellen gleichzeitig die Aufdampftrate für drei organische Substanzen separat einzustellen und zusätzlich, falls nötig, für eine vierte Substanz in einer der widerstandsgeheizten Quellen. Damit können bis zu vier Materialien in definierten Verhältnissen miteinander aufgedampft werden. Am häufigsten wurde während dieser Arbeit die Möglichkeit für das simultane Aufdampfen zweier Substanzen genutzt, da die Emitterschicht der im Rahmen der Arbeit hergestellten organischen Leuchtdioden häufig aus einem Gast/Matrix-System mit zwei Komponenten besteht.

Um zu testen, wie gut die gewünschten Verhältnisse von Gast und Matrix mit den tatsächlich aufgedampften übereinstimmen, wurden Proben mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS: x-ray photoelectron spectroscopy) untersucht. Für diese Untersuchungen wurden binäre Mischungen aus fac-Tris(phenylpyridin)iridium **1**

[Ir(ppy)₃], das in verschiedenen Dioden als grüner Emittor fungiert, und 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl **2** (CBP) eingesetzt (Abbildung 3.9). Diese Experimente wurden noch mit dem starren Maskenschlitten durchgeführt.

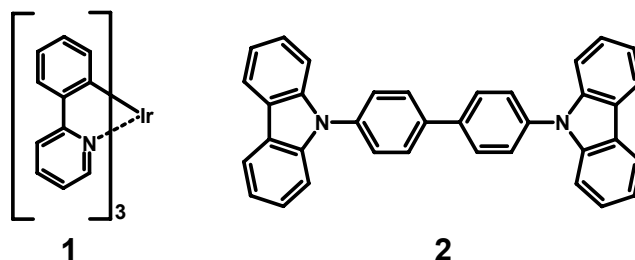


Abbildung 3.9: Strukturformeln der Gast- und Matrix-Materialien fac-Tris(phenylpyridin)iridium **1** und 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl **2**.

Mit der Photoelektronenspektroskopie werden elementare Analysen an Oberflächen durchgeführt. Neben der Information über die Elementzusammensetzung (außer Wasserstoff und Helium, welche nicht detektiert werden) können noch Oxidations- und Bindungszustände aus XPS-Messungen erhalten werden.

Bei einer XPS-Messung¹¹⁷ wird die Probe mit Röntgenstrahlen beschossen. Treffen diese Strahlen auf ein Atom, können Elektronen nahe dem Atomkern herausgeschlagen werden. Diese Elektronen werden detektiert und an Hand ihrer kinetischen Energie, lässt sich die Bindungsenergie für dieses Elektron berechnen. Da diese für jedes Element genau definiert und bekannt ist, kann mit dieser Methode die Elementzusammensetzung einer Probe bestimmt werden. Die Gleichung für diese Berechnung lautet:

$$E_{\text{Bin}} = h\nu - \Phi - E_{\text{kin}} \quad (10)$$

Wobei E_{Bin} die Bindungsenergie des herausgeschlagenen Elektrons, $h\nu$ die Energie der Röntgenstrahlen, Φ die Austrittsarbeit und E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons ist.

XPS ist auf Oberflächenuntersuchungen beschränkt, da die kinetische Energie des Elektrons schnell durch inelastische Stöße aufgebraucht wird. Die mittlere freie Weglänge des Elektrons ist sehr klein (vier bis acht Moleküllagen). Daher erreichen Elektronen, die in tieferen Schichten durch die Röntgenstrahlen herausgeschlagen werden, die Oberfläche der Probe nicht und können somit nicht detektiert werden. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen und auch die Zusammensetzung in tiefer gelegenen Bereichen zu untersuchen, wäre es, die Oberfläche der Probe nach

der Messung abzutragen, z.B. durch Sputtern oder Ätzen und danach erneut eine Messung durchführen.

Experimente zur Schichtdickencharakterisierung

Bevor Experimente für die XPS-Messungen durchgeführt werden können, müssen die einzelnen Substanzen in der Aufdampfanlage im Hinblick auf die Schichtdicke kalibriert werden.

Um ein definiertes Verhältnis zweier Substanzen oder eine bestimmte Schichtdicke aufdampfen zu können, muss zuerst eine Schichtdickenkalibrierung durchgeführt werden. Bei den verwendeten Sensoren wird die Aufdampfrate über die Änderung der Schwingungsfrequenz bei gegebener Anregung ermittelt. Die Frequenz ändert sich aufgrund von Dämpfung, wenn Substanz auf den Sensor aufgedampft wird. Die daraus errechnete Aufdampfrate und Schichtdicke ist von verschiedenen Variablen, z.B. Dichte der aufgedampften Substanz, dem Z-Faktor und der Position des Sensors, abhängig. Der Z-Faktor ist ein Maß für die Auswirkung des aufgedampften Materials auf die Frequenzänderung des Quarzes. Er berücksichtigt die Verknüpfung zwischen Schallimpedanz des Quarzsensors mit der Schallimpedanz der aufgedampften Substanz¹¹⁸.

$$Z = [(D_q \cdot U_q) / (D_f / U_f)]^{0,5} \quad (11)$$

Dabei ist

D_q : Dichte des Quarzes (2,648 mg/cm³)

U_q : Schermodul des Quarzes

D_f : Filmdichte (mg/cm³)

U_f : Schermodul des Films.

In dieser Arbeit wurden für diese Variablen Standardwerte verwendet, was eine Bestimmung der Korrelation zwischen angezeigten Wert und tatsächlichen Wert nötig machte. *Diese Schichtdickenkalibrierung wurde mit jeder eingesetzten Substanz durchgeführt*, sowohl für die Substanzen, die für die XPS-Experimente gewählt wurden, als auch für alle anderen Substanzen, die in den nachfolgenden Experimenten eingesetzt wurden.

In Abbildung 3.10 ist das Prinzip des Schichtdickenkalibrierexperiments am Beispiel von Ir(ppy)_3 **1** abgebildet. Für die Schichtdickenkalibrierung wird Ir(ppy)_3 **1** in Form eines Fünfstufengradienten auf einen Objektträger ($76 \times 26 \text{ mm}^2$) aufgedampft. Dazu benötigt man eine vollständig geschlossene und eine Maske mit einer Öffnung, die der Größe des Objektträgers entspricht. Zuerst wird der gesamte Objektträger bedampft. Sobald die gewünschte Schichtdicke der ersten Stufe erreicht ist, wird diese mittels der vollständig geschlossenen Schattenmaske abgedeckt und dadurch nicht mehr bedampft. Die restlichen $4/5$ des Objektträgers werden weiter bedampft. Erreicht man die gewünschte Schichtdicke der zweiten Stufe, wird diese ebenfalls mit Hilfe der geschlossenen Schattenmaske abgedeckt. Dies wird so lange fortgesetzt, bis alle Stufen aufgedampft sind. Anschließend werden die Schichtdicken dieser Stufen mittels des DekTak Oberflächenprofilometers mechanisch bestimmt. Dazu werden drei Messpunkte pro Stufe gewählt und über diese gemittelt, um den Messfehler möglichst gering zu halten. Dieser Messfehler ist vor allem von den Eigenschaften des aufgedampften Films abhängig, z.B. je weicher dieser ist, desto schwieriger ist die Schichtdicke mechanisch zu bestimmen. Aus dem Verhältnis dieser Werte und der Sensoranzeige werden für spätere Experimente für eine gewünschte Schichtdicke die entsprechende Sensoranzeige errechnet.

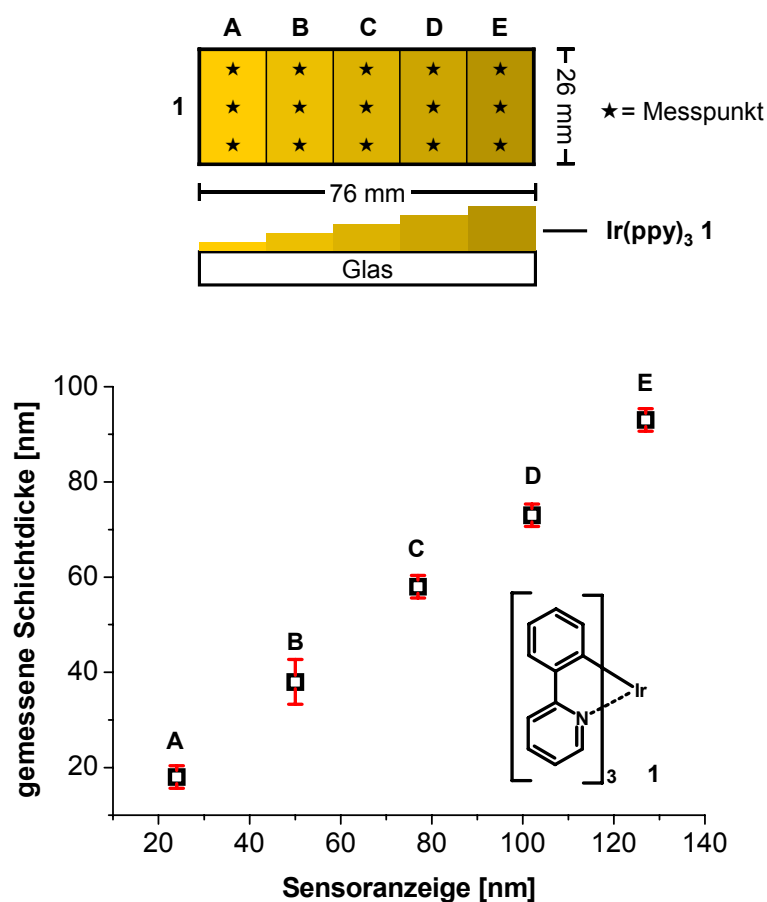


Abbildung 3.10: Schichtdickenkalibrierung am Beispiel von Ir(ppy)₃ **1**. Oben: Schemazeichnung dieses Experiments. Es wurden fünf unterschiedlich dicke Stufen aufgedampft. Die Schichtdicke der Stufen wurde jeweils an drei Punkten (★) mittels DekTak mechanisch bestimmt und der Mittelwert dieser Messungen mit den Werten der Sensoranzeige verglichen (Graph). Die Fehlerbalken (rot) geben die Standardabweichung der Messungen wieder.

Als weiteres Beispiel für die Schichtdickenkalibrierung wurde CBP **2** (Abbildung 3.11) gewählt. Da es für die nachfolgenden XPS-Messungen zusammen mit Ir(ppy)₃ **1** aufgedampft wird und als Matrix-Material dient.

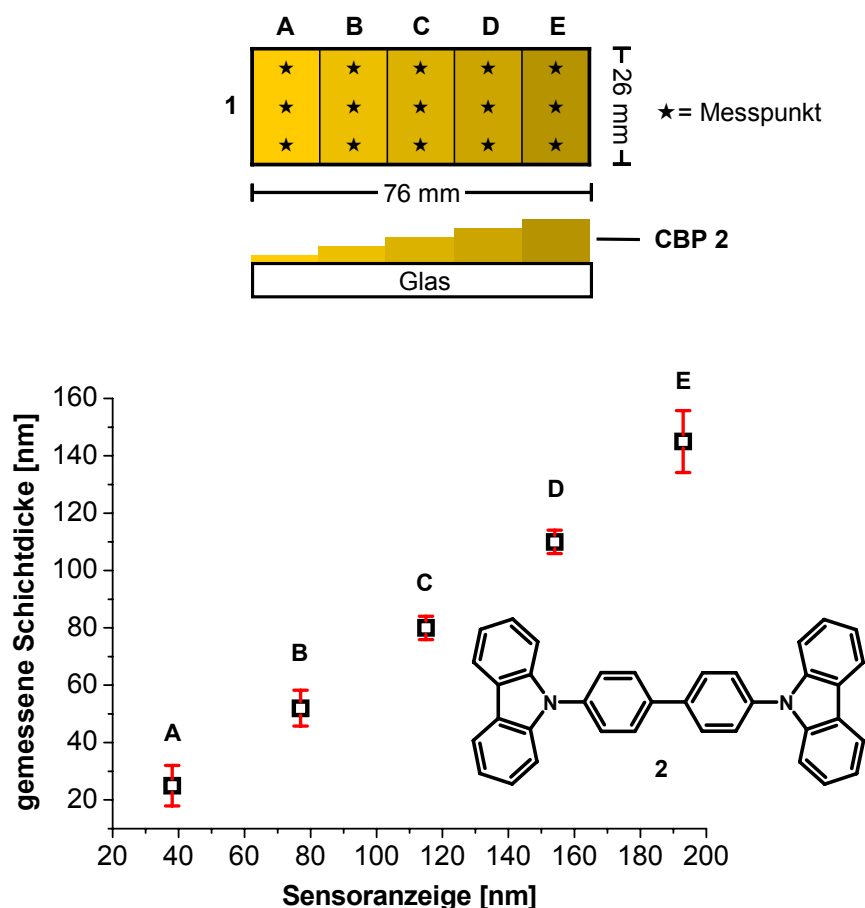


Abbildung 3.11: Schichtdickenkalibrierung am Beispiel von CBP 2. Oben: Schemazeichnung dieses Experiments. Es wurden fünf unterschiedlich dicke Stufen aufgedampft. Die Schichtdicke der Stufen wurde jeweils an drei Punkten (★) mittels DekTak mechanisch bestimmt und der Mittelwert dieser Messungen mit den Werten der Sensoranzeige verglichen (Graph). Die Fehlerbalken (rot) geben die Standardabweichung der Messungen wieder.

Das Experiment wird auf die gleiche Weise durchgeführt, wie schon oben für Ir(ppy)₃ 1 beschrieben. Auch hier zeigt sich eine gleichmäßige Zunahme der Schichtdicke in den Stufen. Anhand dieser Schichtdickenkalibrierungen werden nun für die anschließenden Experimente dieser beiden Materialien die Sensoranzeigen berechnet, die für die gewünschten Schichtdicken benötigt werden.

Es hat sich gezeigt, dass diese Schichtdickenkalibrierung abhängig von der Quellenposition ist, so dass eine Substanz, falls sie aus unterschiedlichen Quellen aufgedampft werden soll, für jede Quelle eine Kalibrierung durchgeführt werden muss, da die Quellen zum stationären Substrat unterschiedlich positioniert sind.

*Experimente zum Coverdampfen**Coverdampfen von Sektoren mit definiertem Gast/Matrix-Verhältnisses und variierender Schichtdicke*

Für die XPS-Messungen wurden zwei Experimente durchgeführt. Im ersten Experiment wurde ein Stufengradient, mit Schichtdicken von 10 bis 60 nm (Abbildung 3.12) und einer möglichst konstanten Ir(ppy)₃ **1**-Konzentration von 6%, aufgedampft. Zu diesem Experiment muss bemerkt werden, dass die Angabe von 6 % das Verhältnis der Schichtdicken von Ir(ppy)₃ **1** in CBP **2** widerspiegeln, denn für dieses Experiment und alle vergleichbaren Experimente, wurde das Verhältnis von Gast/Matrix in coverdampften Schichten über die Schichtdicke berechnet. Die XPS-Messungen sollen demnach dazu dienen zu überprüfen, ob mit dieser Vorgehensweise auch wirklich das gewünschte Verhältnis von Ir(ppy)₃ **1** in CBP **2** getroffen wird. Das Experiment wird auf vergleichbare Weise ausgeführt, wie die Stufengradienten zur Schichtdickenkalibrierung. Der Unterschied besteht darin, dass in diesem Experiment zwei Substanzen simultan mit definiertem Aufdampfratenverhältnis aufgedampft werden. Dazu wird bei geschlossenen Blenden über die separaten Sensoren der Effusionsquellen das entsprechende Verhältnis der Aufdampfraten eingestellt. Sobald dieses Aufdampfratenverhältnis konstant ist, beginnt der Aufdampfprozess mit beiden Substanzen gleichzeitig.

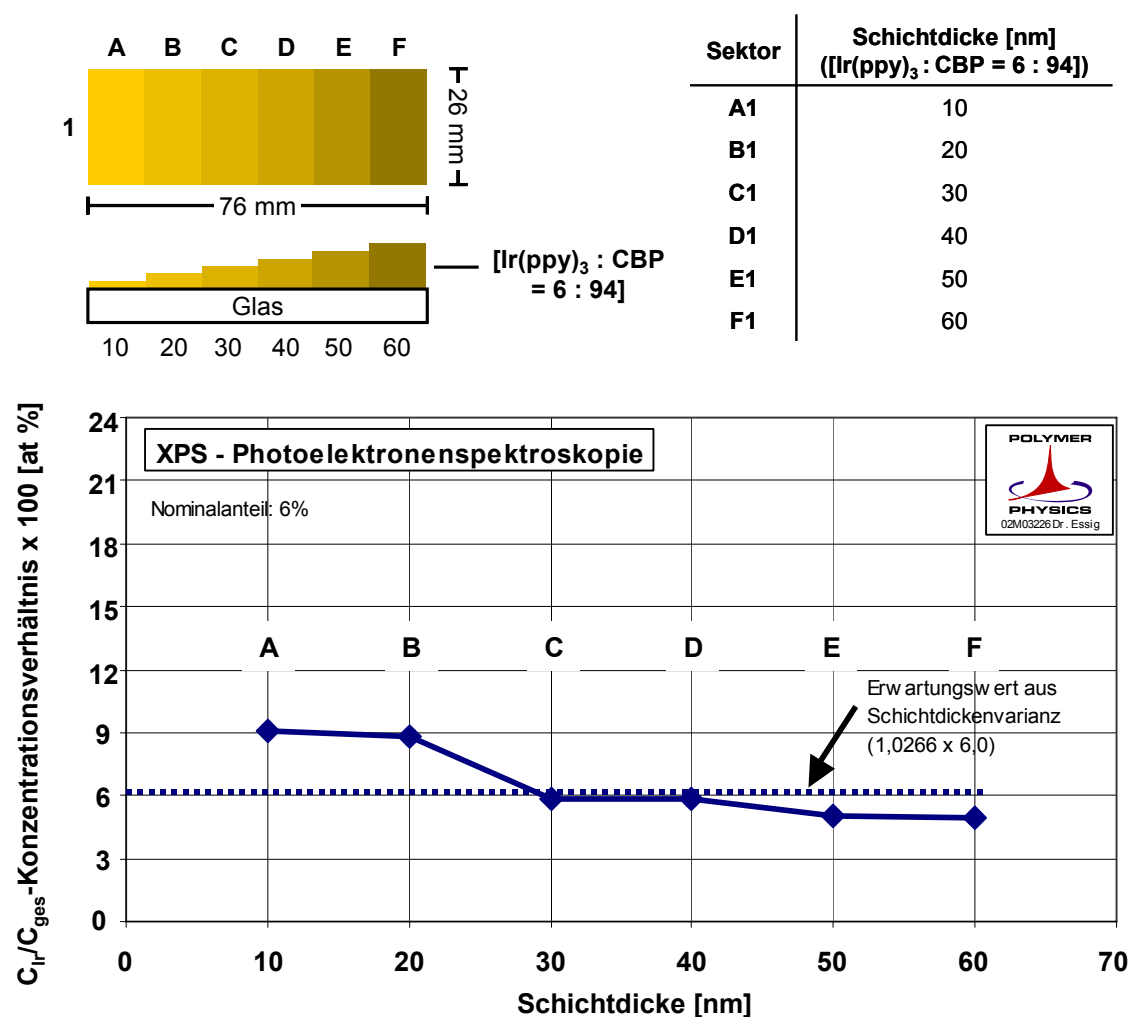


Abbildung 3.12: Experimentelle Bestimmung der Zusammensetzung von coveredampften CBP **2** und Ir(ppy)₃ **1** bei unterschiedlichen Schichtdicken. Oben: Schemazeichnung des aufgedampften Stufengradienten mit Stufen zwischen 10 und 60 nm bei einem angestrebten Ir(ppy)₃ **1**-Anteil von 6 %. Unten: XPS-Messung von Ir(ppy)₃ **1** in CBP **2**, aufgetragen ist der detektierte Ir(ppy)₃ **1**-Anteil in den unterschiedlichen Schichtdicken. Die gestrichelte Linie gibt den Erwartungswert von 6 % an, die durchgezogene Linie den tatsächlich in den einzelnen Schichten mit XPS ermittelten Wert.

Aufgetragen wird in diesem Graphen (XPS) die Schichtdicke gegen das Konzentrationsverhältnis von $C_{\text{Ir}}/C_{\text{ges}}$. Dabei steht C_{Ir} für die Kohlenstoffmoleküle die dem Iridiumkomplex zuzuordnen sind und C_{ges} für die insgesamt gefundenen Kohlenstoffmoleküle. Die von Herrn Essig (BASF) durchgeführten Messungen (Abbildung 3.12) zeigen, dass sich das Gast-Matrix-Verhältnis bei dickeren Schichten relativ verlässlich einstellen lässt. Bei dünneren Schichten ist der Einfluss von Schwankungen der Aufdampfrate, während des Aufdampfprozesses, naturgemäß deutlicher zu erkennen, als bei dickeren Schichten, die in einer größeren Zeitspanne

aufgedampft werden und daher sich Schwankungen herausmitteln können. Bei späterer Wiederholung der Experimente hat es sich als nötig erwiesen, die Kalibrierung der einzelnen Substanzen in Abständen zu wiederholen, da sonst die Abweichungen von der gewünschten Konzentration zunehmen.

Coverdampfen von Sektoren mit unterschiedlichen Gast/Matrix-Verhältnissen bei einer konstanten Schichtdicke

In dem zweiten Experiment, das mittels XPS untersucht wurde, wurden Sektoren mit variierenden Kompositionen, mit einem beabsichtigten Ir(ppy)₃ **1**-Anteil von 3, 6, 10, 15 und 20% aufgedampft (Abbildung 3.13). Die Schichtdicke der einzelnen Sektoren wurde dabei konstant auf 40 nm eingestellt. Für dieses Experiment wird eine Maske eingesetzt, die eine Öffnung von ca. 26 x 15 mm² besitzt, was etwa 1/15 der Substratfläche (76 x 76 mm²) entspricht. Bei dem hier eingesetzten Objektträger wird jeweils 1/5 der Fläche bedampft. Die fünf Sektoren mit den variierenden Ir(ppy)₃ **1**/CBP **2**-Verhältnis werden wie folgt aufgedampft; zuerst werden die Aufdampfraten der beiden Substanzen im für den ersten Sektor definierten Verhältnis eingestellt. Die Blenden sowohl vor den Quellen als auch die vor dem Substrat sind noch geschlossen. Sobald dieses Verhältnis konstant ist, werden zuerst die Blenden vor den Quellen geöffnet und anschließend wird die Blende vor dem Substrat entfernt und der gewünschte Sektor aufgedampft. Ist die gewünschte Schichtdicke von 40 nm erreicht, werden alle Blenden geschlossen und die Maske zum nächsten Sektor weiterbewegt. Das neue Ratenverhältnis für den zweiten Sektor wird eingestellt und der Aufdampfprozess wieder gestartet. Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis alle Sektoren bedampft sind.

In Abbildung 3.13 ist der erwartete Ir(ppy)₃ **1**-Anteil von 3 – 20 % gegen den tatsächlich mittels XPS gemessenen aufgetragen. Wie schon im vorhergehenden Experiment (Abbildung 3.12) wird der gemessene Ir(ppy)₃ **1**-Anteil aus dem Verhältnis der Kohlenstoffatome die dem Iridiumkomplex zuzuordnen sind und den insgesamt gefundenen Kohlenstoffanteil bestimmt. Die Kurve zeigt, dass sich das Verhältnis der einzelnen Substanzen verlässlich einstellen lässt und nur kleinere Schwankungen auftreten.

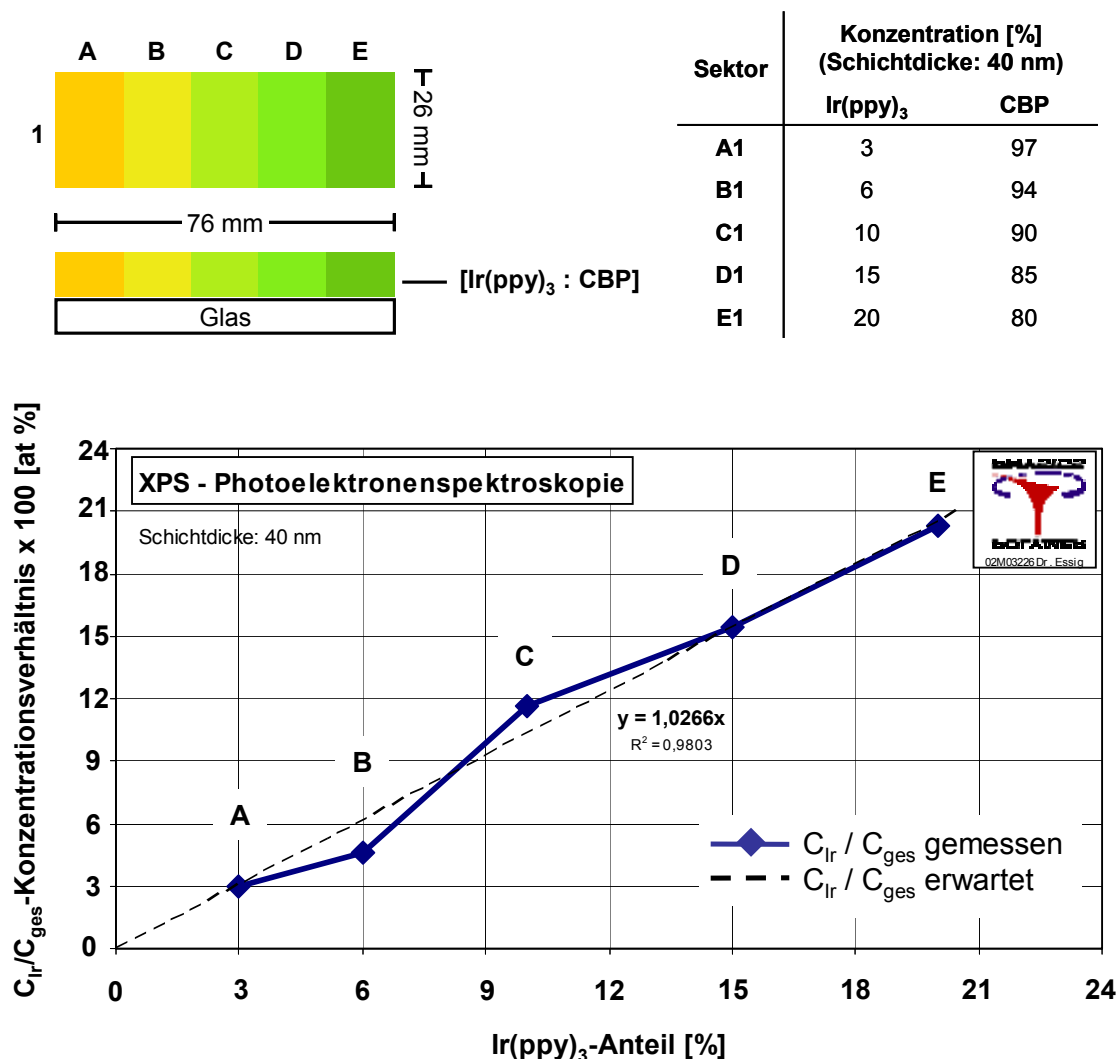


Abbildung 3.13: Experimentelle Bestimmung der Zusammensetzung von coverdampften CBP 2 und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 1 in verschiedenen Sektoren mit unterschiedlichem $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 1/ CBP 2-Verhältnis bei gleich bleibender Schichtdicke (40 nm). Oben: Schemazeichnung der verschiedenen Sektoren mit einem $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 1-Anteil zwischen 3 und 20 %. Unten: XPS-Messung dieser Konzentrationsreihe von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 1 in CBP 2. Aufgetragen ist die erwartete $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 1-Konzentration gegen die tatsächlich gemessene.

Wie schon erwähnt, dient XPS zur Untersuchung von Oberflächen und somit ist diese Kurve nur ein Abbild der obersten Molekülschichten. Allerdings davon ausgehend, dass die Aufdampfzeiten vor Beginn des Bedampfens des Substrates eingestellt werden und anschließend mit Hilfe der jeweiligen Schwingquarze konstant gehalten werden, ist davon auszugehen, dass die Kurve auch das Verhältnis der beiden Substanzen innerhalb der Schicht widerspiegelt.

Überprüfung der Schichtdickenkonstanz auf großen Substraten

Beim Aufdampfen von konstanten Schichtdicken über die gesamte Substratfläche ($76 \times 76 \text{ mm}^2$) wurde bemerkt, dass ein Gradient auftritt, der von der Position der Quellen zum Substrat abhängt (Abbildung 3.14).

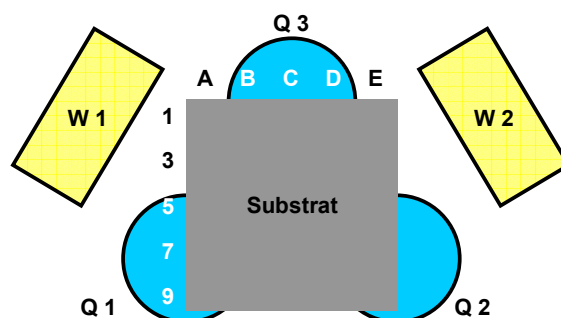


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Position der Quellen (Q1, Q2 und Q3 zeigen die Effusionsquellen, W1 und W2 bezeichnen die Position der widerstandsgeheizten Quellen) und des Substrats.

Aufgrund der Quellenposition ist für jede Quelle ein anderer Verlauf des Gradienten zu erwarten. Um die Größe dieses Gradienten zu ermitteln wurde ein einfaches Experiment durchgeführt. Aus den Quellen Q1 wurde die gesamte Substratfläche mit Ir(ppy)_3 1 bedampft und anschließend wird die Schichtdicke an verschiedenen Stellen mittels DekTak bestimmt (Abbildung 3.15). Dieses Experiment wurde ebenfalls für die Quellen Q2 und Q3 analog durchgeführt.

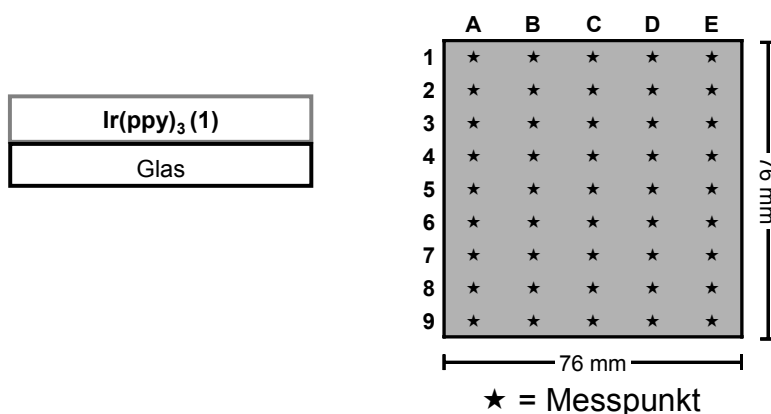
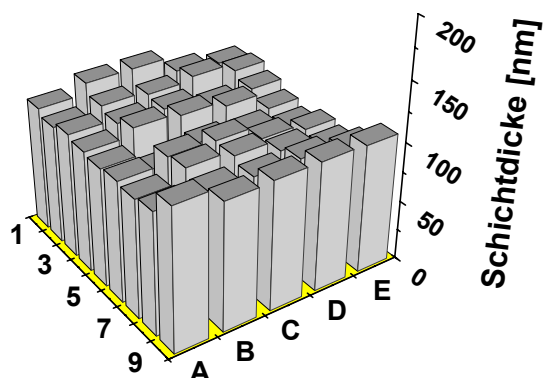


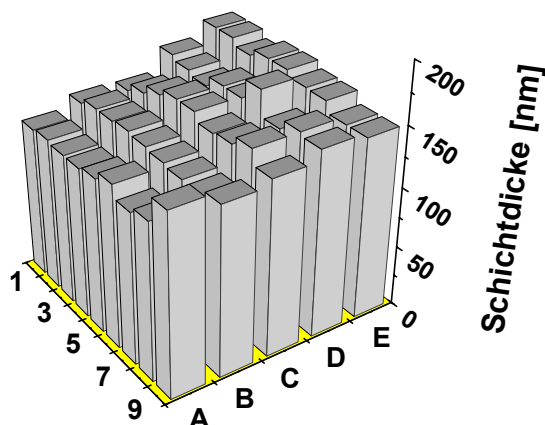
Abbildung 3.15: Schemazeichnung einer über die gesamte Substratfläche kontinuierlich aufgedampften Ir(ppy)_3 1-Schicht und die Messpunkte an denen die Schichtdicke gemessen wurde, um den gerätebedingten internen Gradient zu bestimmen.

Wie erwartet zeigte sich, dass beim Aufdampfen einer homogenen Schicht von Ir(ppy)_3 1 über das gesamte Substrat (Blende vollständig geöffnet und offene Maske), die Schichtdicke nicht einheitlich und der sich einstellende interne Gradient abhängig von der Quellenposition ist (Abbildung 3.16).

Q1



Q2



Q3

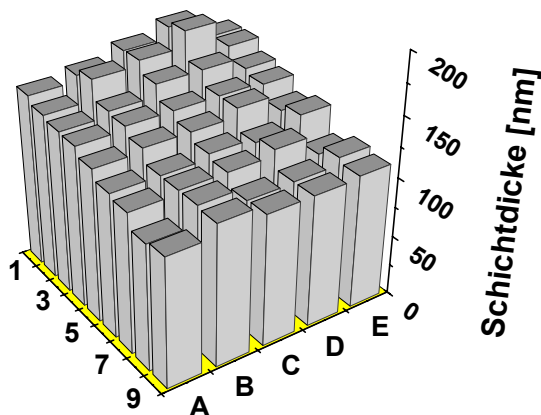


Abbildung 3.16: Darstellung der Schichtdickenmessungen mittels DekTak von einer kontinuierlich aufgedampften Ir(ppy)_3 1-Schicht, jeweils aufgedampft aus den Effusionsquellen Q1, Q2 und Q3 auf ein 76 x 76 mm² Glassubstrat.

Die Schichtdickenmessungen ergaben eine Standardabweichungen (σ) für Quelle 1 (Q1) von 8,35 nm, bei einer mittleren Schichtdicke von 100 nm, für Quelle 2 (Q2) von 12,38 nm, bei einer mittleren Schichtdicke von 146 nm, und Quelle 3 (Q3) von 17,14 nm, bei einer mittleren Schichtdicke von 132 nm. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit nachfolgenden Experimenten hier noch die Angabe der Unterschiede zwischen Schichtdickenmaxima und Schichtdickenminima in Prozent, für Q1 25 %, Q2 23 % und Q3 36 %. Für diese Berechnung wurden der maximale und der minimale Wert der jeweiligen Schicht als Ausreißer nach oben bzw. nach unten vernachlässigt und der zweit höchste bzw. niedrigste zur Berechnung benutzt. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die Schichtdickenschwankungen unterschiedlich entlang der x- und y-Achse verlaufen. Um zu überprüfen, ob dieser Fehler nicht allein auf messtechnische Ungenauigkeiten zurückzuführen ist, wurde Kupferphthalocyanin **3** (CuPc) (Abbildung 3.17) auf Siliziumscheiben aufgedampft und die Schichtdicke mittels Ellipsometrie überprüft (Zusammenarbeit mit Dr. Helmut Hänsel, PC II).

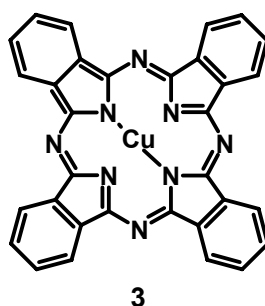


Abbildung 3.17: Die Strukturformel des Kupferphthalocyanins **3** (CuPc).

Auch bei diesen Messungen wurde eine vergleichbare Abweichung festgestellt. Es ist möglich diese Schichtdickenabweichungen zu reduzieren, indem das Substrat während des Aufdampfprozesses, nach Erreichen von jeweils einviertel der gewünschten Schichtdicke, um jeweils 90° weitergedreht wird. Diese Vorgehensweise ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

Allerdings lässt sich dies nur bei der Bedampfung des gesamten Substrats realisieren, was die Strukturierung erheblich einschränkt. Wollte man unterschiedliche Sektoren erstellen musste dieser interne Gradient berücksichtigt und kontrolliert werden.

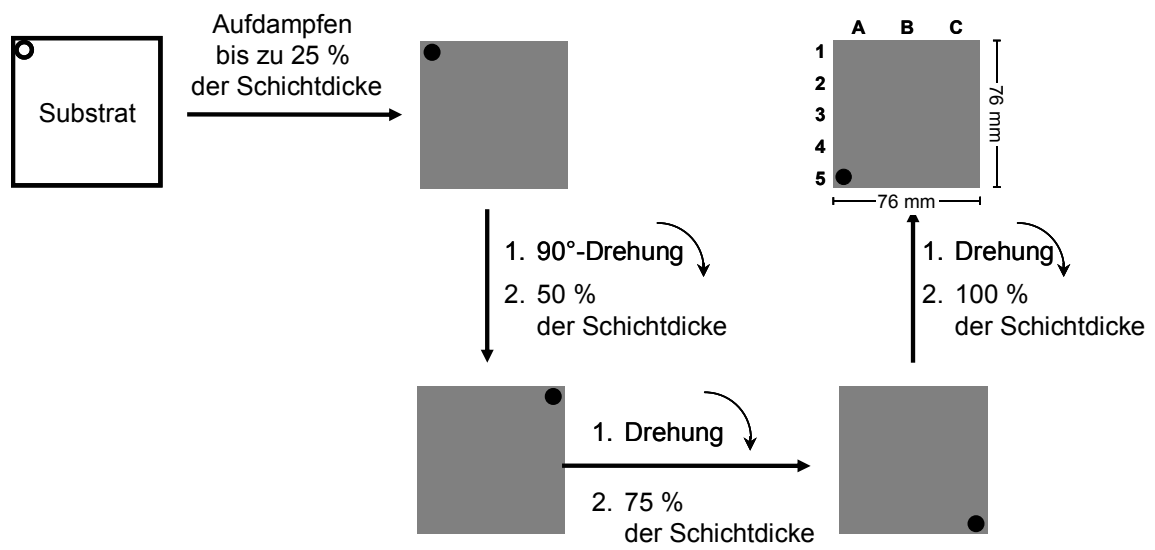


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung des Aufdampfprozesses, bei dem das Substrat drei Mal um 90° gedreht wird um eine gleichmäßige Schichtdicke über die gesamte Substratfläche (76 x 76 mm²) zu erhalten.

3.1.2 Integration eines Maskenschlittens und eines drehbaren Substrathalters in ein rotierendes System

Die Verbesserung der Konstanz der Schichtdicken, die von den einzelnen Quellen aufgedampft wurden, erforderte eine Weiterentwicklung des kombinatorischen Aufbaus. Um diese interne Gradienten zu reduzieren, müsste das Substrat, wie in einigen kommerziell erhältlichen Aufdampfanlagen üblich, auf einen Drehteller über den Quellen während des Aufdampfprozesses kreisen. Da aber nicht auf die Möglichkeiten der Kombinatorik verzichtet werden sollte, mussten Maskenschlitten und drehbarer Substrathalter in einen Drehteller integriert werden (Abbildung 3.19). Dabei konnte die Größe der zu bedampfenden Fläche, $76 \times 76 \text{ mm}^2$, und die Möglichkeit das Substrat um 360° definiert zu drehen beibehalten werden. Außerdem konnte durch diese Anordnung die Anzahl der Masken um zwei erhöht werden, so dass jetzt insgesamt fünf Masken zur Strukturierung des Substrats zur Verfügung stehen. Darüber hinaus kann die Blende kontrolliert geöffnet und geschlossen werden. Diese Funktion wird benötigt, um Gradienten zu erzeugen.

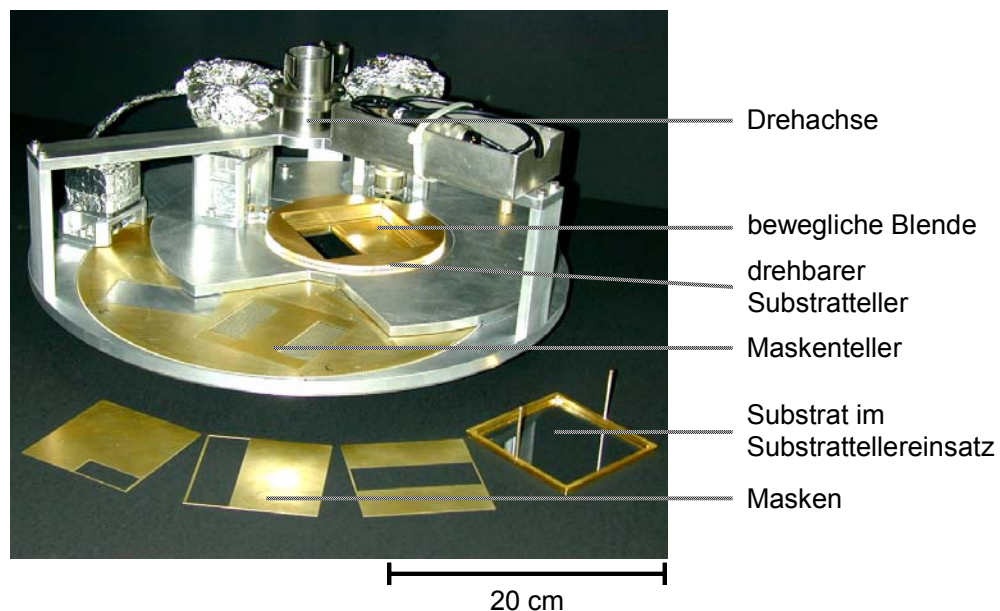


Abbildung 3.19: Weiterentwicklung des kombinatorischen Equipments: der Maskenschlitten wird durch einen Drehteller ersetzt. Dieser rotiert während des Aufdampfens über den Quellen, um homogenere aufgedampfte Schichtdicken zu erzeugen. Der Maskenteller bietet Raum für fünf Masken. Die im Drehteller integrierte Blende bietet selbst noch mal Platz für zwei Masken. Es ist auch hier möglich das Substrat in der Ebene um 360° definiert zu drehen.

Die Konstruktion der Blende auf dem Drehteller bietet Raum für zwei Masken, so dass auch Sektoren, mit entsprechenden Masken, erstellt werden können. Damit der Teller dies alles aufnehmen kann, hat dieser einen Durchmesser von ca. 39 cm. Der Abstand des Substrates zu den widerstandsgeheizten Quellen beträgt etwa 20 cm und zu den Effusionsquellen ca. 35 cm (Abbildung 3.20).

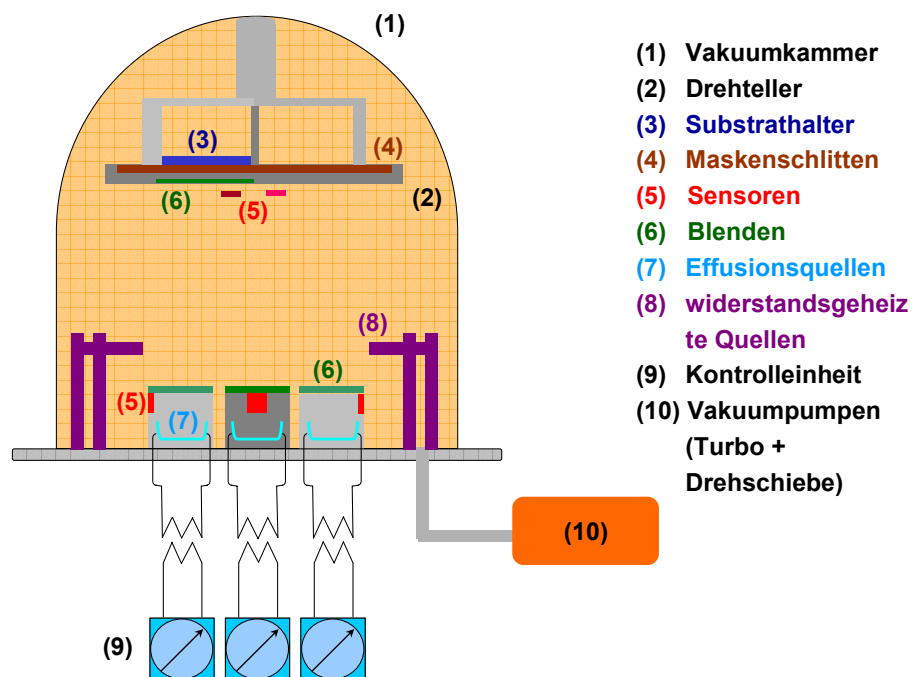


Abbildung 3.20: Oben: Sicht in die Vakuumaufdampfkammer mit kombinatorischen Equipment bestehend aus einem Drehteller, der einen drehbaren Substrathalter, einen Maskenteller und eine Blende beinhaltet. Direkt darunter zwei Quarzsensoren zur Detektion der Aufdampfrate und der Schichtdicke. Auf den Seiten eine Kupferleitung für Flüssigstickstoff um die Kammer zu kühlen. Auf dem Boden der Anlage befinden sich die drei Effusionsquellen mit separaten Quarzsensoren und Links und Rechts je eine Widerstandsheizung. Unten: Schematische Zeichnung der Aufdampfkammer.

Auch mit dem neuen Drehteller wurde überprüft, wie konstant die Schichtdicke über das gesamte Substrat werden kann. Durch den Einbau des Drehtellers wird die Position des Substrates zu den Quellen während des Aufdampfprozesses stetig verändert (Abbildung 3.21), da das Substrat immer über den Quellen kreist.

Um die Schichtdickenverteilung auf einem $76 \times 76 \text{ mm}^2$ großen Substrat zu überprüfen, wurde für die einzelnen Quellen ein zum vorherigen Aufbau vergleichbares Experiment durchgeführt. Mit den Quellen Q1, Q2 und Q3 wurde jeweils ein Substrat bedampft und anschließend ist mittels DekTak die Schichtdicke an fünfzehn verschiedenen Messpunkten bestimmt worden (Abbildung 3.22). Als Substanz für dieses Experiment wurde Kupferphthalocyanin **3** (CuPc), welches in Solarzellen oder in Leuchtdioden eingesetzt wird, verwendet.

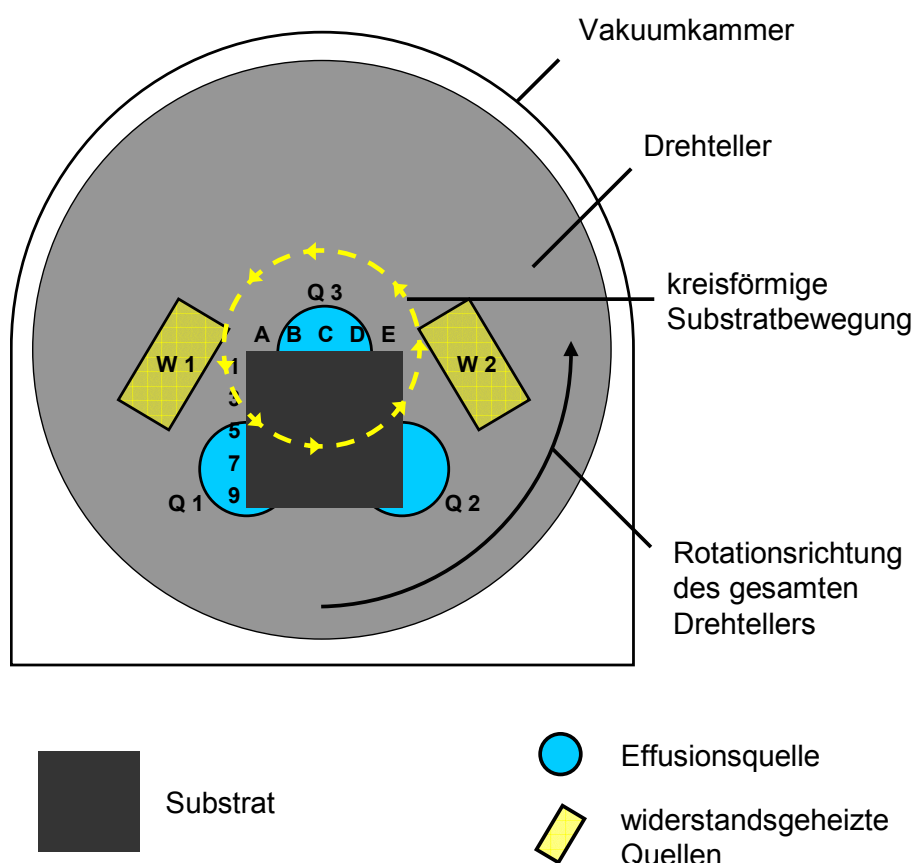


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung der Substratposition und Substratbahn bezüglich der Quellen innerhalb der Aufdampfanlage.

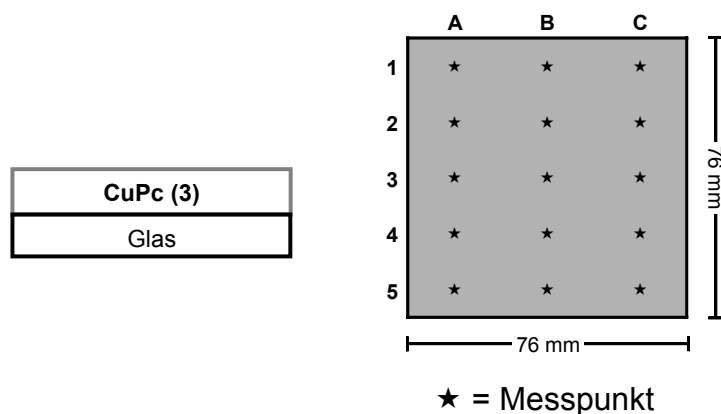
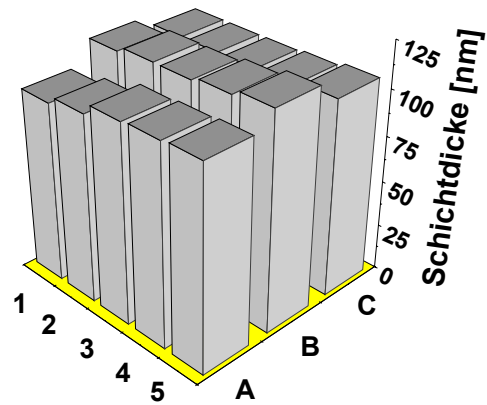


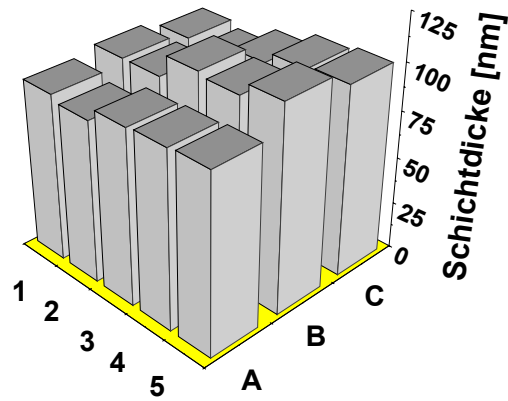
Abbildung 3.22: Schemazeichnung einer über die gesamte Substratfläche aufgedampften Kupferphthalocyanin 3-Schicht und die Messpunkte an denen die Schichtdicke gemessen wurde, um den gerätebedingten internen Gradient zu bestimmen.

Die Überprüfung der Einheitlichkeit der Schichtdicke hat gezeigt, dass abhängig von der Quellenposition nun unterschiedliche radiale Gradienten erzeugt werden. Die Standardabweichung (σ) für die Quellen 1, 2 und 3 beträgt 5,18 nm (mittlere Schichtdicke: 108 nm), 6,69 nm (mittlere Schichtdicke: 95 nm) und 6,21 nm (mittlere Schichtdicke: 58 nm). Zum Vergleich mit den vorhergehenden Versuchen, folgt hier die Abweichung zwischen der maximalen und der minimalen Schichtdicke in Prozent, für Q1 beträgt diese 11 %, für Q2 17 % und für Q3 25% (Abbildung 3.23). Vergleicht man diese Abweichung mit den vorhergehenden (siehe Abbildung 3.16) Q1 25 % (vorher) \rightarrow 11 % (jetzt), Q2 23 % \rightarrow 17 % und Q3 36 % \rightarrow 25 % kann eine Verbesserung in der Homogenität der Schichtdicken festgestellt werden. Die radiale Abweichung ist schwach ausgeprägt, so dass der Schichtdickengradient ausschließlich in eine Richtung verläuft. Dies ermöglicht nun den internen Gradienten durch eine angepasste Blendenbewegung entgegenzuwirken oder in das Experiment mit einfließen zu lassen.

Q1



Q2



Q3

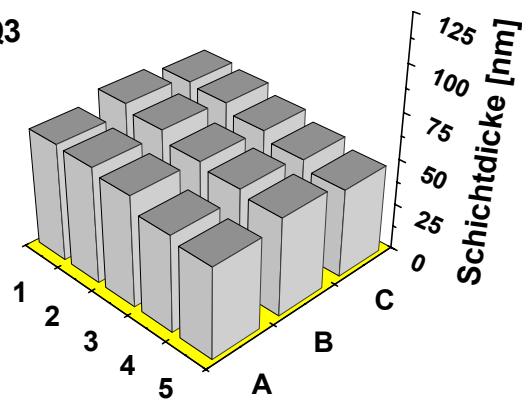


Abbildung 3.23: Mechanische Schichtdickenmessungen mittels DekTak einer kontinuierlich aufgedampften Kupferphthalocyanin 3-Schicht auf eine Substratfläche von $76 \times 76 \text{ mm}^2$ mit rotierendem Drehteller. Diese Messungen wurden für die Quellen 1, 2 und 3 durchgeführt.

Ähnlich wie mit dem vorherigen kombinatorischen Aufbau wurde auch hier versucht, den internen Gradienten durch Drehen des Substrats, dreimal um 90° in gleichmäßigen Abständen, während des Aufdampfens zu reduzieren. Die Drehungen um 90° werden mit dem Substrathalter durchgeführt, ohne dass der Aufdampfprozess unterbrochen wird (Abbildung 3.18).

Bei diesem Versuch ist es gelungen die Standardabweichung (σ) der Schichtdickenverteilung aus Quelle 1 auf 3,15 nm bei einer Schichtdicke von 80 nm zu reduzieren (Abbildung 3.24). Auch hier wurde der Unterschied von der dünnsten zur dicksten Schicht berechnet, dieser beträgt ca. 7 % und spricht somit für eine gute Homogenität der Schichtdicke über der großen Fläche von $76 \times 76 \text{ mm}^2$, insbesondere wenn man auch den Meßfehler bei der Schichtdickenmessung berücksichtigt.

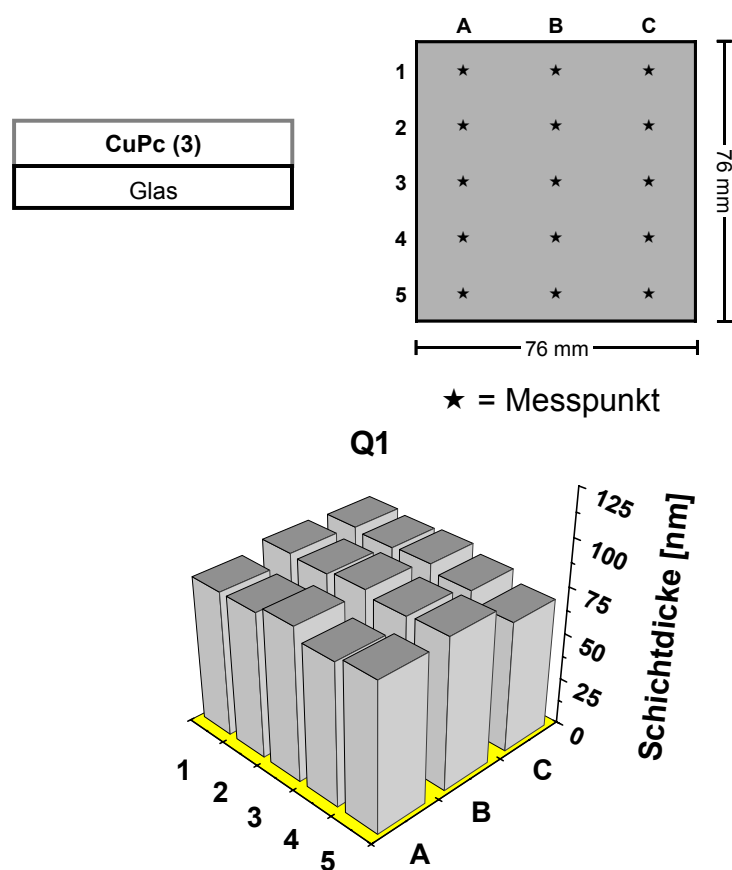


Abbildung 3.24: Oben: Schemazeichnung einer über die gesamte Substratfläche kontinuierlich aufgedampften CuPc 3-Schicht und die Messpunkte an denen die Schichtdicke gemessen wurde, um den gerätebedingten internen Gradient zu bestimmen. Unten: mechanische Schichtdickenmessungen der kontinuierlich aufgedampften CuPc 3-Schicht aus Quelle 1. Zusätzlich zum rotierenden Drehteller wird der Substrathalter in gleichmäßigen Abständen dreimal um 90° gedreht.

*Kombinatorisches Experiment mit einem Schichtdickengradienten
der Lochtransportschicht*

In wie weit sich der Gradient, bedingt durch die Quellen, auf das Leistungsverhalten von aufgedampften Leuchtdioden auswirkt, kann anhand eines einfachen Experiments verdeutlicht werden. Dabei werden über die gesamte strukturierte ITO-Substratfläche ($76 \times 76 \text{ mm}^2$) 50 nm N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidin **4** (NPD) (Abbildung 3.25) mit konstanter Schichtdicke, d.h. mit rotierendem Drehteller und der dreimaligen Drehung des Substrathalter um je 90° (Abbildung 3.18), aufgedampft. Danach folgt der Schichtdickengradient von 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin **5** (BCP), der bei völlig geöffneter Maske erzeugt wird, indem sich nur der Drehteller während dieses Aufdampfprozesses dreht. Anschließend werden mit der gleichen Vorgehensweise wie bei NPD **4**, 40 nm Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium **6** (Alq_3) und 1 nm Lithiumfluorid (LiF) mit konstanter Schichtdicke aufgedampft. Schließlich werden die Aluminiumkontakte durch die entsprechende Maske aufgedampft. So entstehen insgesamt 42 Leuchtdioden, bestehend aus ITO / 50 nm NPD / 6-4 nm BCP / 40 nm Alq_3 / 1 nm LiF / Al (Abbildung 3.26).

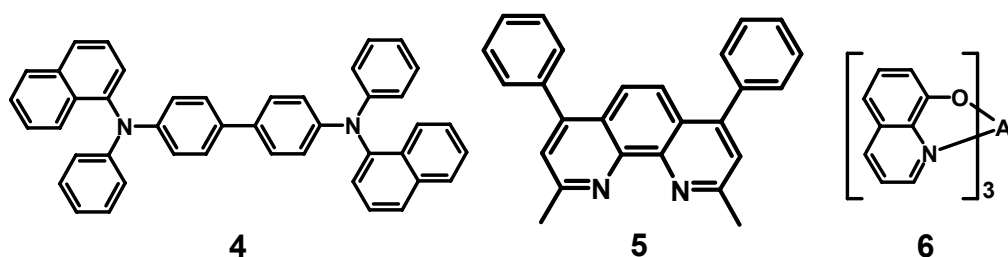


Abbildung 3.25: Strukturformeln der für die Leuchtdiode eingesetzte Materialien, als Emitter N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidin **4** (NPD), als Lochblocker 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin **5** (BCP) und als Elektronenleiter Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium **6** (Alq_3).

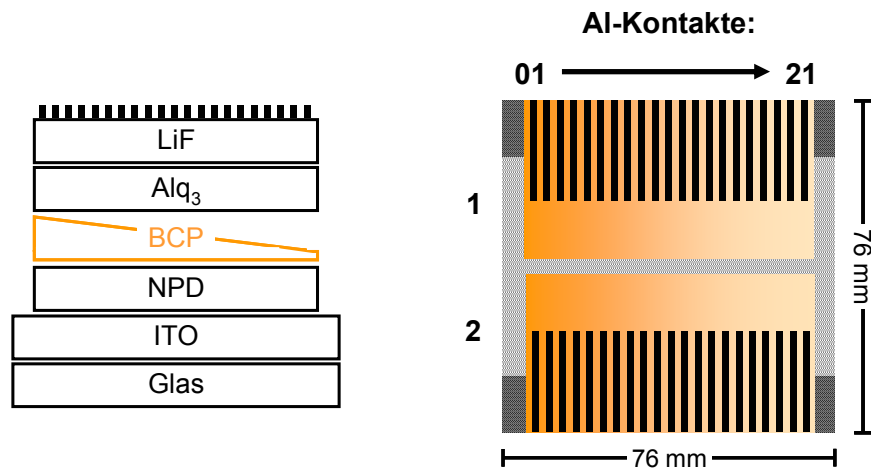


Abbildung 3.26: Schemazeichnung der aufgedampften Leuchtdioden bestehend aus ITO / 50 nm NPD / 4-6 nm BCP / 40 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al. Mit Hilfe des Drehtellers wurde hier ein Schichtdickengradient von BCP 5 von 4 bis 6 nm erzeugt.

Das NPD 4 übernimmt in dieser Diode sowohl die Rolle des Lochleiters als auch die des Emitters (blau), BCP 5 soll als Lochblocker verhindern, dass die Löcher zur Alq₃-Schicht wandern und dort mit den Elektronen rekombinieren, was in einer grünen Emission resultieren würde. Das Alq₃ 6 hat die Aufgabe der elektronenleitenden Schicht. LiF dient als Elektroneninjectionsschicht. Während beim Aufdampfprozess von NPD 4, Alq₃ 6 und LiF auch der Substrathalter um dreimalig um je 90° gedreht wurde, wurde für BCP 5, welches aus Quelle 3 aufgedampft wurde, darauf verzichtet, so dass sich ein interner schwach radialer Gradient von links nach rechts von ca. 25 % ausgebildet hat. Damit liegt die Schichtdicke für BCP 5 zwischen 4 und 6 nm (errechnet aus der Kalibrierung). Das BCP 5 übernimmt die Aufgabe als Lochblocker zwischen NPD 4 und Alq₃ 6. Erfüllt es diese Aufgabe vollständig und verbleiben die Löcher in der NPD 4-Schicht, dann rekombinieren Löcher und Elektronen in der NPD 4-Schicht, was in einer blauen Lichtemission resultiert. Erfüllt BCP 5 seine Aufgabe aufgrund einer zu dünnen Schicht nur teilweise, können einige Löcher durch die Blockschicht tunneln und Alq₃ 6 leuchtet grün mit. Dass bei einer unzureichenden Blockschicht das Alq₃ 6 leuchtet, ist darauf zurückzuführen, dass sich die Löcher schneller durch die NPD 4-Schicht bewegen, als die Elektronen durch die Alq₃ 6-Schicht¹¹⁹. Zu dick darf das BCP 5 auch nicht aufgedampft werden, da durch die zusätzliche Schicht die Betriebsspannung erhöht wird und die Degradation der Leuchtdiode beschleunigt wird. Somit dient dieses Experiment dazu, die optimale

Schichtdicke von BCP **5** zu bestimmen. Aufgedampft wird bei einem Vakuum ab $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar. NPD **4** wurde bei einer Temperatur von ca. 235 °C, das BCP **5** bei ca. 186 °C und Alq₃ **6** bei ca. 238 °C, gemessen in den Effusionsquellen, aufgedampft.

Die Spannungs-/Leuchtdichtekurven zeigen eine Abhängigkeit der Leuchtdichte der Diode von der Schichtdicke des BCP **5** (Abbildung 3.27). Nimmt die Schichtdicke von BCP **5** ab, erhöht sich die maximale Leuchtdichte der Dioden (Abbildung 3.27a). Betrachtet man den Onset der Leuchtdioden (Abbildung 3.27b), im Rahmen dieser Arbeit auf $0,1 \text{ cd/m}^2$ gesetzt, erkennt man auch hier, dass bei etwas geringerer BCP-Schichtdicke die Dioden bei geringerer Spannung das Leuchten anfangen.

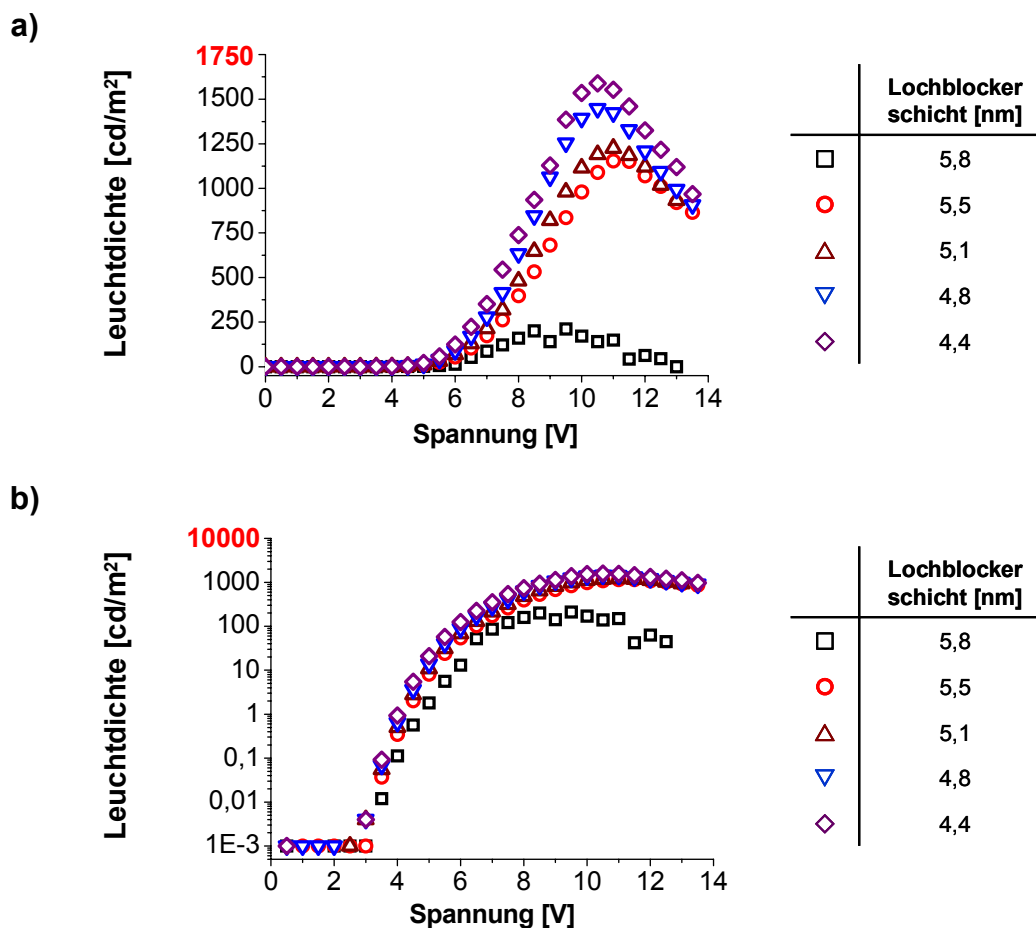


Abbildung 3.27: Spannungs/Leuchtdichte-Kurve einer Leuchtdiode mit dem Aufbau

ITO / 50 nm NPD / 4-6 nm BCP / 40 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

a): Lineare Auftragung;

b): halblogarithmische Auftragung.

Allerdings ist die bessere Effizienz bei geringer BCP **5**-Schichtdicke verbunden mit einem Farbshift, welcher mit bloßem Auge von blau nach türkis wahrgenommen werden konnte. Der Grund dafür ist, dass die Abnahme der blockenden BCP **5**-Schicht den Löchern gestattet in die Alq₃ **6** Schicht zu wandern und dort mit den Elektronen zu rekombinieren. Je dünner die Blockschicht desto mehr Löcher können diese Barriere überwinden und desto intensiver leuchtet das Alq₃ **6** (grünes Leuchten), was insgesamt zur Zunahme der Leuchtdichte aber auch zum Farbshift in den grünen Wellenlängenbereich führt.

Die dazu aufgenommenen Elektrolumineszenzkurven (Abbildung 3.28) belegen die Beobachtungen, denn mit abnehmender BCP **5**-Schichtdicke nimmt der Alq₃ **6**-Anteil immer mehr zu. Das Emissionsmaximum von NPD **4** liegt bei einer Wellenlänge von 440 nm. Die Schulter, die bei 510 nm mit abnehmender BCP **5**-Schichtdicke an Intensität gewinnt und letztlich für die türkise Farbe verantwortlich ist, rührt von der Emission des Alq₃'s **6**.

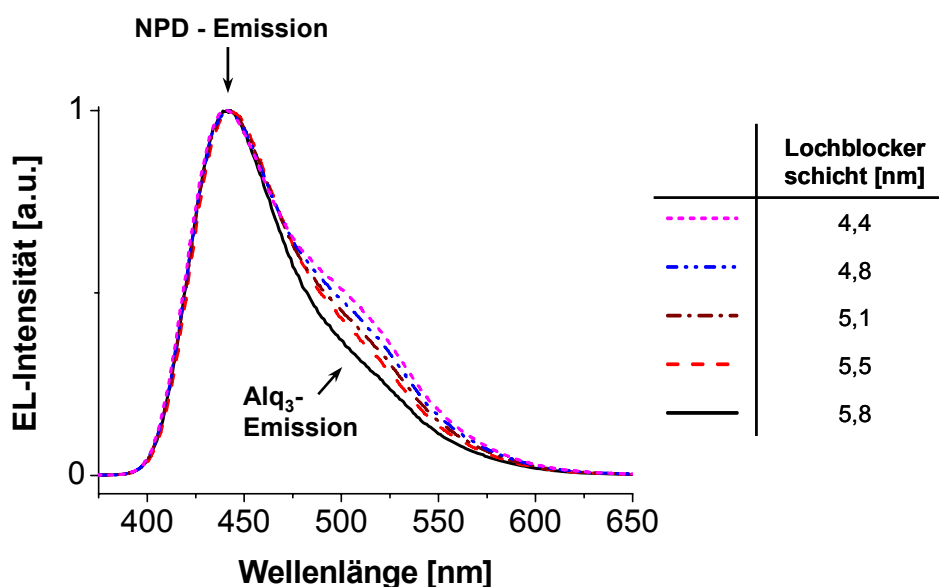


Abbildung 3.28: Elektrolumineszenzkurven der Leuchtdiode

ITO / 50 nm NPD / 4-6 nm BCP / 40 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al,
bei 440 nm sind die Emissionsmaxima von NPD **4** aufgenommen, während die
Schulter bei ca. 510 nm der Alq₃ **6**-Emission zuzuordnen ist.

Experiment ohne Schichtdickengradient

Um zu zeigen, dass durch die zusätzliche Rotation des Substrathalters (Abbildung 3.18), wirklich eine homogene Schichtdickenverteilung erreicht werden kann, wurde dieses sensitive Experiment wiederholt, mit dem Unterschied, dass während des Aufdampfprozesses von BCP **5** zusätzlich zur Rotation des Drehtellers das Substrat drei mal um 90° gedreht wurde, so dass, wie bei den übrigen Schichten, die aufgedampfte Schicht möglichst homogen in der Schichtdicke ist (Abbildung 3.29). Ansonsten wurde das Bauteil unter den gleichen Bedingungen angefertigt, wie das vorher beschriebene.

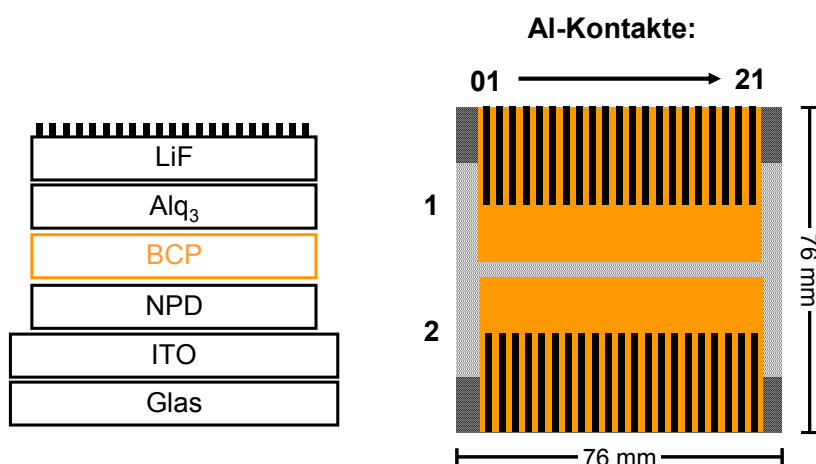


Abbildung 3.29: Schemazeichnung der aufgedampften Leuchtdioden bestehend aus **50 nm NPD / 6 nm BCP / 40 nm Alq₃ / 1 nm LiF**, diesmal wurden alle Schichten sowohl mit rotierendem Drehteller als auch sich drehendem Substrathalter mit homogener Schichtdicke aufgedampft.

Die Messungen (Abbildung 3.30) bestätigen die Erwartungen und eine relativ homogene Leuchtdichte über die gesamte Substratfläche wurde gemessen.

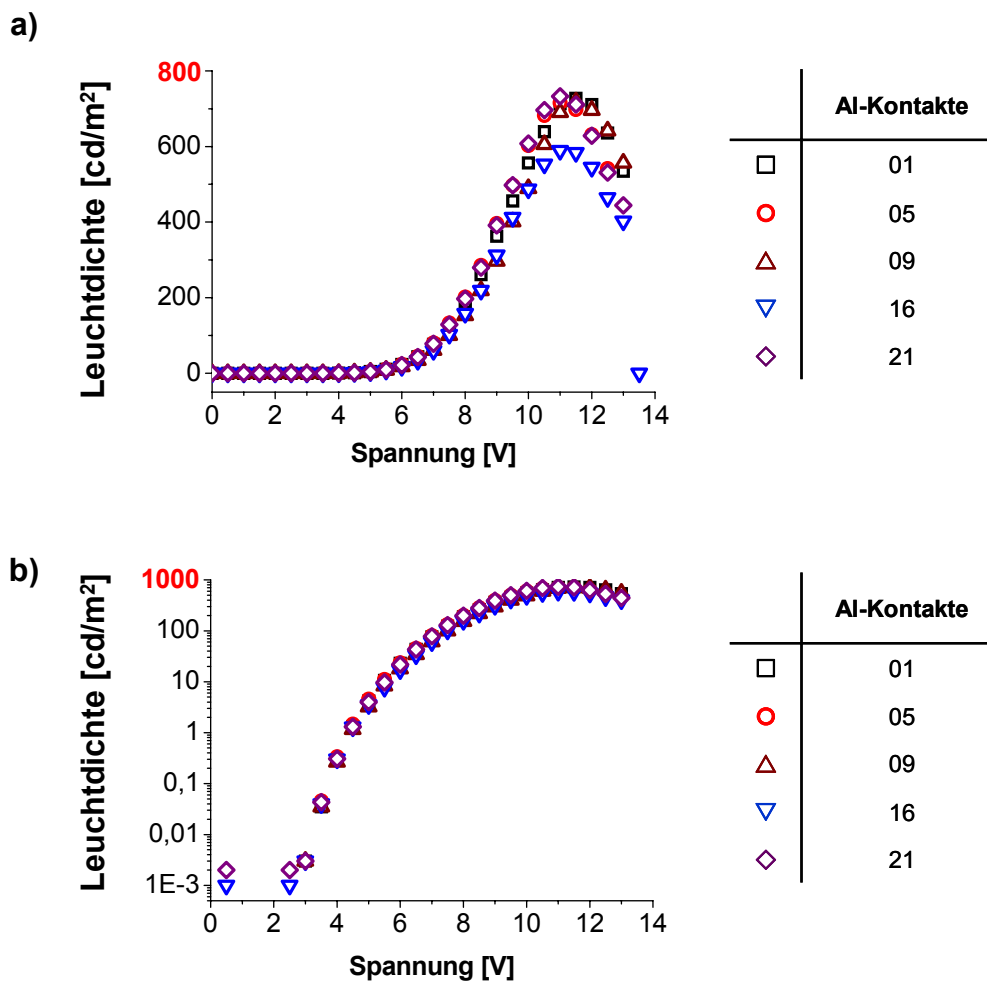


Abbildung 3.30: Spannungs/Leuchtdichte-Kurve einer Leuchtdiode mit dem Aufbau ITO / 50 nm NPD / 6 nm BCP / 40 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.
a): Lineare Auftragung (hier nur fünf Kontakte gewählt);
b): halblogarithmische Auftragung (hier nur fünf Kontakte gewählt).
Auf dem gesamten Substrat wurden 42 identische Leuchtdioden erzeugt.

Die Abweichung von Kontakt 16 wird als Ausreißer betrachtet. Die einzelnen Leuchtdioden besitzen den gleichen Onset und zeigen identische Spannungskennlinien auf. Auch der Farbeindruck ist über alle Leuchtdioden identisch. Im Elektrolumineszenzspektrum (Abbildung 3.31) zeigen die verschiedenen Dioden nahezu identische Emissionsspektren, ohne eine detektierbare Alq₃-Emission.

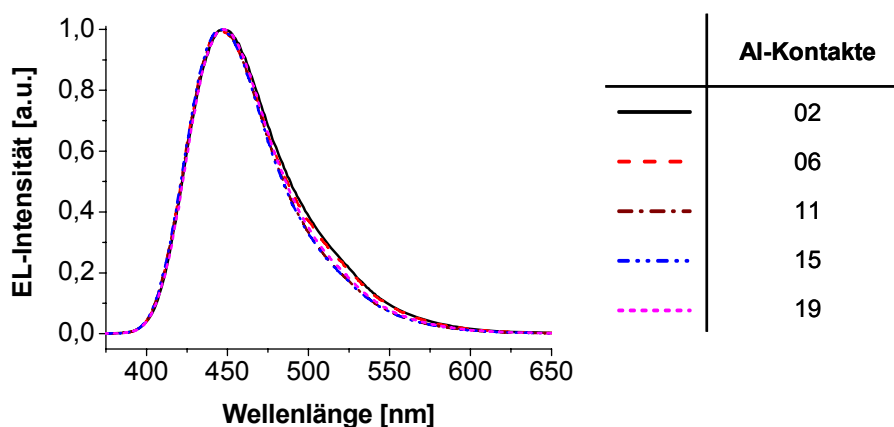


Abbildung 3.31: Elektrolumineszenzkurven der Leuchtdiode

ITO / 50 nm NPD / 6 nm BCP / 40 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al,
bei 440 nm sind die Emissionsmaxima von NPD 4.

Die Experimente zeigten, dass mit der optimierten Aufdampfanlage und eines ausgearbeiteten Aufdampfprozesses eine einheitliche Schichtdicke über die gesamte Substratfläche hergestellt werden kann. Werden dagegen einzelne Sektoren aufgedampft muss immer der interne Gradient berücksichtigt und entweder durch eine entsprechende Blendenbewegung ausgeglichen oder in das Experiment mit einbezogen werden.

Computersteuerung des Aufdampfprozesses

Eine große Arbeitserleichterung ist, dass sowohl die Steuerung des Substrathalters, des Maskentellers und der Blende als auch die Kontrolle der Effusionsquellen, deren Blenden und die Aufdampfrate, durch ein von Dr. H. Hänsel geschriebenes Computerprogramm erfolgt. So ist es möglich, durch die Aneinanderreihung einfacher Befehle den Aufdampfprozess halbautomatisch ablaufen zu lassen. Vor dem Aufdampfprozess muss ein einfaches Programm geschrieben werden, in dem festgelegt wird welche Quellen, zusammen über welche Sensorkontrolle, wann angesteuert werden sollen. Zur Kontrolle der Quellen können entweder die Sensoren in der Nähe des Substrates oder die direkt neben den Effusionsquellen angebracht sind herangezogen werden. Es ist zum Beispiel möglich eine bestimmte Schichtdicke aus Quelle 1 aufzudampfen und sobald der Sensor, der diese Quelle überwacht, die angegebene Schichtdicke erreicht hat, wird Quelle 1 automatisch heruntergefahren,

die Blende für diese Quelle geschlossen und Quelle 2 übernimmt die Arbeit. Es können auch mehrere Quellen gleichzeitig mit separat eingestellten Aufdampfraten betrieben werden. Dabei ist es möglich die Aufdampfraten per Hand oder automatisch über eine PID-Steuerung zu kontrollieren. Diese PID-Kontrolle kann jederzeit ein- bzw. abgeschaltet werden, was auch während des Aufdampfprozesses eine Eingriffsmöglichkeit bietet. Die Aufdampfrate wird sowohl in Zahlen als auch graphisch für alle Sensoren dargestellt. Die graphische Darstellung erlaubt es, die Schwankungen der Aufdampfrate zu verfolgen. Zurzeit ist diese Automatisierung nur mit den Effusionsquellen möglich, die Aufdampfraten bei den widerstandsgeheizten Quellen müssen im Augenblick immer noch über Potentiometer per Hand gesteuert werden. Des Weiteren kann die Blende, welche sich unterhalb des Substrattellers befindet, abhängig von der Sensoranzeige gesteuert werden, so dass kontrolliert Stufen- oder lineare Gradienten gefahren werden können. Das Programm erlaubt auch die Steuerung des Masken- und des Substrattellers, so dass während des Aufdampfprozesses zum entsprechenden Zeitpunkt die gewünschte Maske unter dem Substrat und das Substrat selbst passend positioniert wird. Auf der Bedieneroberfläche des Programms ist abgebildet, welche Maske sich zur Zeit unter dem Substrat befindet, wie das Substrat im Augenblick positioniert ist, welche Position die Blende unter dem Substrat hat und wie weit der aktuelle Aufdampfprozess fortgeschritten ist. Außerdem ist es möglich das Programm erst simuliert ablaufen zu lassen, was mögliche Fehler verringert und dadurch hilft Zeit und Material einzusparen.

3.1.3 Anbringen einer Inertgaskammer zur Deviceverkapselung

Eine andere weitere Verbesserung, die nicht direkt mit dem Aufdampfprozess verbunden ist, ist das Anbringen einer Inertgaskammer an die Aufdampfanlage. Um Leuchtdioden gegen Degradation durch äußere Umwelteinflüsse zu schützen. Zu diesem Zweck wurde an die Aufdampfkammer diese Schleusenkammer angebracht (Abbildung 3.32). Diese kann mit Inertgas geflutet werden und besitzt einen direkten Zugang zur Aufdampfkammer. In dieser Schleusenkammer wurden die fertig bedampften organischen Leuchtdioden unter Inertgasatmosphäre verkapselt und sind somit besser gegen die Einflüsse von Luftsauerstoff und Wasser geschützt¹²⁰. Damit wurde die Lebensdauer der hergestellten Leuchtdioden erheblich verbessert.

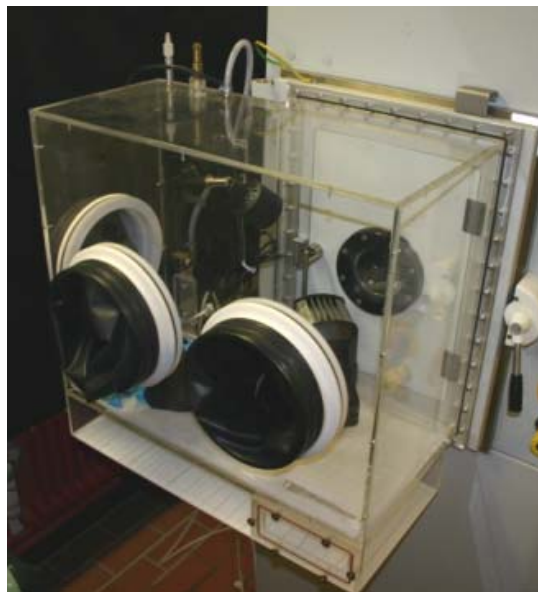


Abbildung 3.32: Fotografie der an die Aufdampfkammer angeschlossenen Schleusenkammer. In dieser mit Stickstoff gespülten Kammer werden Substrate zwischengelagert, wenn Substanzen ausgetauscht werden müssen oder fertige Leuchtdioden verkapselt.

Bei einer gängigen Verkapselungsmethode wird zur Abschirmung gegen Luft ein Deckglas eingesetzt, das *flächig mit dem Kleber Araldit® bestrichen* ist und anschließend direkt auf die Leuchtdiode aufgeklebt wird. Zum Aushärten wird das Substrat für 30 Minuten auf 50 °C erhitzt. Die Verkapselung fand in der Schleusenkammer, die direkt an die Aufdampfkammer angebracht ist, unter

Stickstoffatmosphäre statt. Mit dieser Verkapselungsart konnte die Lebensdauer der getesteten Leuchtdioden in der Regel sehr gut erhöht werden. Problematisch bei dieser Verkapselungsart sind aber vor allem Blässcheneinschlüsse unter dem Deckglas, so dass die Leuchtdioden in unterschiedlichen Umgebungen (Kleber bzw. N_2 in den Blässchen) eingebettet waren, was zur Folge hatte, dass die Leuchtdioden manchmal frühzeitig degradierten. Versuche nur den Rand des Deckglases mit Kleber zu bestreichen erwiesen sich ebenfalls als schwierig, da aufgrund der Kapillarkräfte der Kleber unter das Deckglas gezogen wurde und das wieder zu einer verfrühten Degradation der Leuchtdioden führte. Ein weiteres Problem dieser Verkapselungstechnik war, dass sich einige Emittersubstanzen im Kleber lösten bzw. mit ihm reagierten, was zu einem vollständigen Defekt der Leuchtdiode führte.

In einer Kooperation mit der TU-Braunschweig (Prof. Dr. W. Kowalsky, Abteilung Hochfrequenztechnik und Photonik) wurde eine andere Methode für die Verkapselung von organischen Leuchtdioden getestet, die sich als sehr gut herausgestellt hat.

Bei dieser Methode wird nur der Rand des Deckglases mit UV-Licht aushärtbaren Kleber 3025G der Firma ThreeBond GmbH, bestrichen, damit aber der Kleber nicht durch die Kapillarkräfte auf die Diodenfläche gezogen wird, werden einige μm aus der Mitte des Deckglas mittels Sandstrahler herausgefräst (Abbildung 3.34), so dass ein Rand von ca. 1 mm Breite entsteht, auf den der Kleber aufgetragen wird. Der entstehende Hohlraum wird genutzt um etwas Trocknungsmittel hineinzugeben. Dieses soll die restliche Feuchtigkeit aufnehmen und so zu einer Verlängerung der Lebensdauer beitragen. Ausgehärtet wird der verwendete Kleber mittels 30 Sekunden langer UV-Bestrahlung.

Diese bewährte Verkapselungsmethode soll hier am Beispiel der Leuchtdiode mit dem Aufbau ITO / 50 nm NPD / 30-50 nm [7 (6 %) : Alq₃] / 35 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al vorgestellt werden. Wobei es sich bei 4-[2-(Disopropylamino)-4-(2,2-dimethylpropyl)-5-thiazolyl]-2-phenyl-1,3-butadien-1,1,3-tricarbonitril **7** (Abbildung 3.33) um einen roten Fluoreszenzemitter handelt.

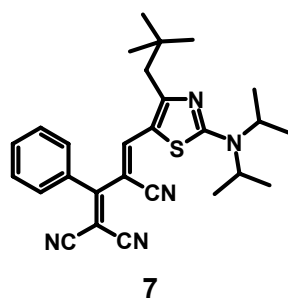


Abbildung 3.33: Strukturformel des Emitters 4-[2-(Diisopropylamino)-4-(2,2-dimethylpropyl)-5-thiazolyl]-2-phenyl-1,3-butadien-1,1,3-tricarbonitril **7**.

Die Leuchtdiodenpräparation wurde folgendermaßen durchgeführt. Beim Erreichen von $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar wurde zuerst NPD **4** als Lochleiter bei 234 °C aufgedampft. Anschließend wurde die Emitterschicht, ein Gast/Host-System bestehend aus Alq₃ **6** bei 232 °C und Substanz **7** bei 169 °C mit einem Anteil von Substanz **7** von 6 % in Stufen unterschiedlicher Dicke von 30, 35, 40, 45 und 50 nm aufgedampft. Nachdem die letzte Stufe vollständig aufgedampft worden war, wurde die Blende für die Quelle mit Substanz **7** geschlossen und auf den Stufengradient noch eine 35 nm dicke Alq₃ **6**-Schicht als Elektronentransportschicht aufgedampft. Schließlich werden noch LiF als Elektroneninjektionsschicht und die Al-Kontakte aufgedampft. Nach Fertigstellung der Dioden wurde die Hälfte (Abbildung 3.34, **Reihe 1**) nach der bewährten Methode verkapselt. Auf diese Weise konnten verkapselte Leuchtdioden (Abbildung 3.34, **Reihe 1**) mit unverkapselten Leuchtdioden (Abbildung 3.34, **Reihe 2**), die unter denselben Bedingungen hergestellt wurden, direkt miteinander verglichen werden. Die Verkapselung fand in der Schleusenkammer unter Stickstoffatmosphäre statt.

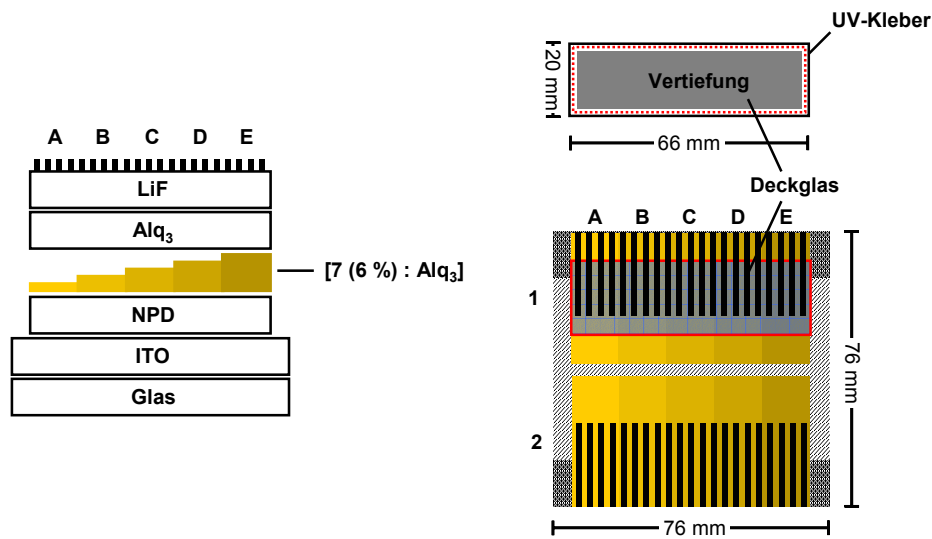


Abbildung 3.34: Links: Schemazeichnung der zum Vergleich unverkapselt und verkapselt identisch hergestellter Leuchtdioden mit dem Aufbau,

ITO / 50 nm NPD / 30-50 nm [Alq₃ : 7 (6 %)] / 35 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

Rechts: Schemazeichnung des Deckglases, das zur bewährten Verkapselung der Leuchtdioden benutzt wurde. Die graue Fläche stellt den ausgefrästen Bereich dar, in den ein Trocknungsmittel eingelagert werden kann. Das Deckglas wird auf die Diode mit UV-Kleber aufgeklebt.

Bei der Messung sofort nach der Fertigstellung der Leuchtdioden, zeigen die unverkapselten und die verkapselten Leuchtdioden kaum Unterschiede. Bei den folgenden Messungen, die in gewissen Zeitabständen erfolgten, zeigt sich deutlich der Vorteil einer verkapselten Leuchtdiode (Abbildung 3.35). Die unverkapselten Dioden sind nach 54 h degradiert, während die verkapselten Dioden nahezu unbeeinträchtigt funktionieren.

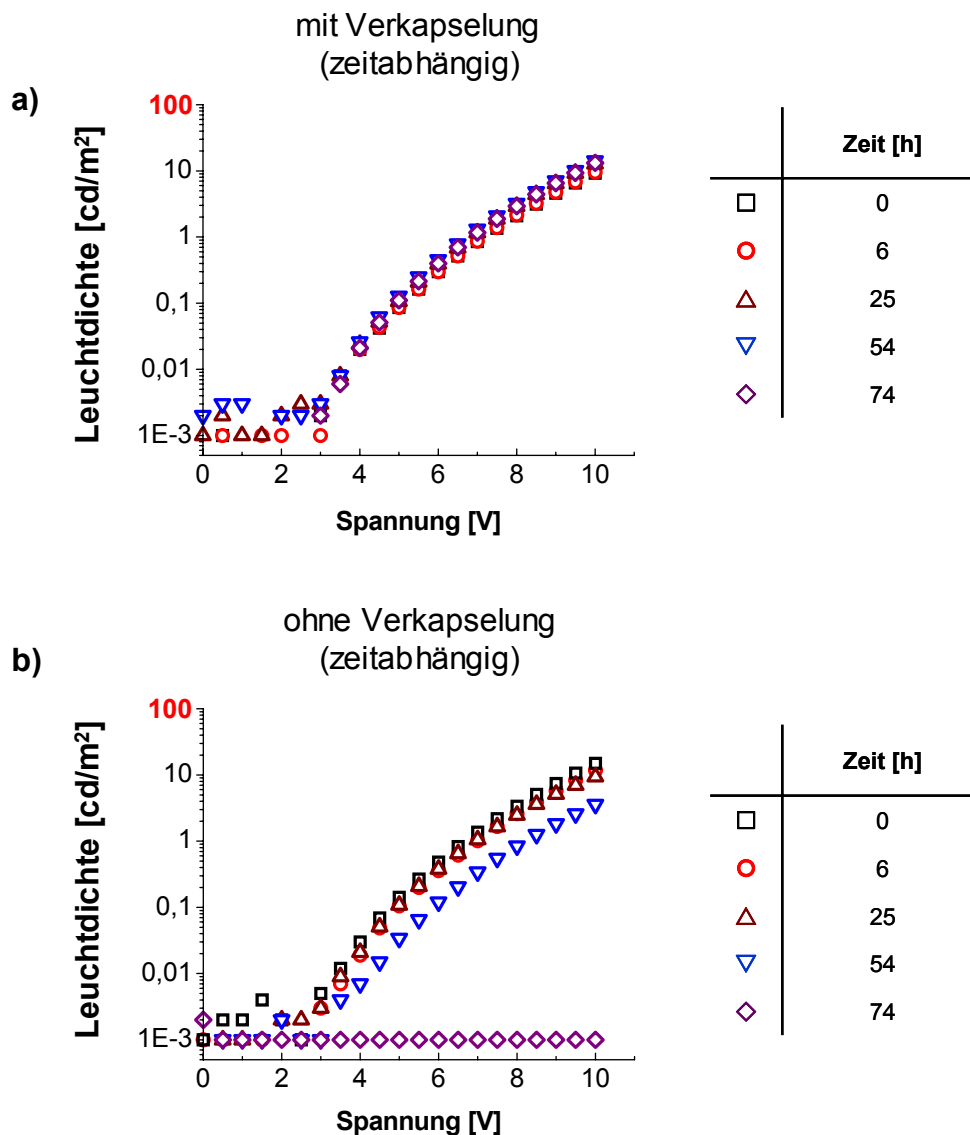


Abbildung 3.35: Lebensdauermessungen;

- a): mit Verkapselung, die Leuchtdiode zeigt selbst nach 74 h keine messbare Beeinträchtigung in der Funktion;
- b): ohne Verkapselung die Leuchtdiode funktioniert nach 54 h Lagerung an Luft nicht mehr.

Die Leuchtdioden waren zwischen den Messungen nicht in Betrieb. Es wurde nur die so genannte „shelf life“, die Lagerbeständigkeit, gemessen. Gelagert wurden die Leuchtdioden im Labor unter Normalbedingungen.

Im Vergleich zu der zuerst getesteten Verkapselungsmethode, sind die nach dieser Methode verkapselten Dioden wesentlich stabiler und auch die Verkapselung selbst ist leichter hand zuhaben. Aufgrund dieser Tatsache und das der Kleber außerhalb der

Leuchtdiode aufgebracht wird und somit nicht mit der Leuchtdiode wechselwirken kann, wurde nur noch diese bewährte Methode zur Verkapselung eingesetzt.

3.1.4 Spektroskopische Charakterisierung der Sektorenbibliotheken mit dem FLASHScan® 530

Um die Charakterisierung der aufgedampften Sektorenbibliotheken schneller und effizienter bewerkstelligen zu können, wurde eine neue Apparatur für spektroskopische parallele Charakterisierung in Betrieb genommen, der FLASHScan® 530 der Firma Analytikjena AG (Abbildung 3.36). Dieses Gerät dient normalerweise dazu in Pharmazie- oder Biotechnologielaboren mit hohen Messgeschwindigkeiten Mikroplatten-Formate von 6 bis 384 Wells zu analysieren. Es wurde dazu entwickelt, die Absorption in einen Wellenlängenbereich von 230 bis 900 nm zu messen, sowohl durchgehend als auch bei einer festen Wellenlänge. Eine Xenon-Blitzlampe dient dabei als Lichtquelle, deren Strahl wird durch Lichtfaserkabel in zwölf Kanäle aufgespalten, so dass zwölf parallele Messungen möglich sind, was die Charakterisierung sehr beschleunigt. Darüber hinaus kann mit dieser Apparatur Lumineszenz und Fluoreszenz gemessen werden. Die Fluoreszenzanregung kann standardmäßig in einem Wellenlängenbereich von 390 bis 720 nm erfolgen. Das Gerät bietet zusätzlich noch die Möglichkeit des Einbaus von bis zu drei Filtern um diesen Bereich zu erweitern. Zurzeit sind Interferenzfilter eingebaut, die eine zusätzliche Fluoreszenzanregung im Bereich von 280 und 350 nm erlauben.

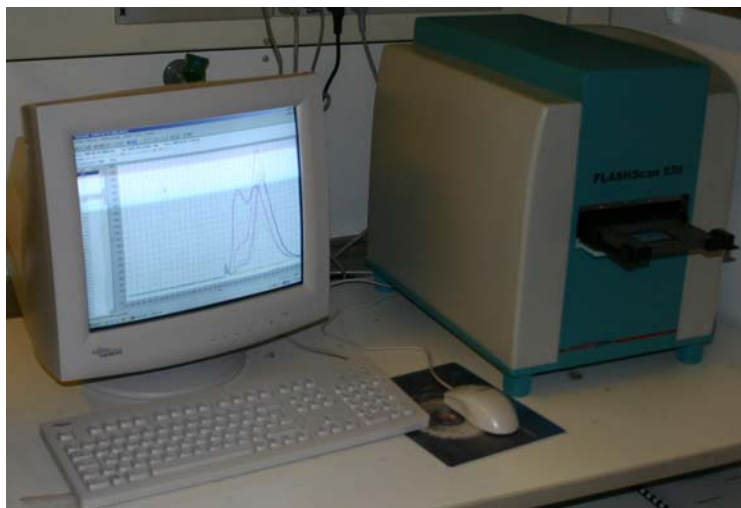


Abbildung 3.36: Fotografie des FLASHScan® 530 mit dem sowohl UV/Vis-, als auch Fluoreszenzmessungen durchgeführt werden können. Diese Apparatur erlaubt es, dass das gesamte Substrat ($76 \times 76 \text{ mm}^2$) in einem Durchgang spektroskopisch charakterisiert werden kann.

Geplant ist noch ein Schwarzfilter um später Elektrolumineszenzmessungen von Leuchtdioden zu ermöglichen. Das mitgelieferte Programm erlaubt eine schnelle Auswertung der Daten. Dazu können alle aufgenommen Kurven übereinander gelegt oder einzeln betrachtet werden. Wie oben erwähnt, ist dieses System für Mikroplatten ausgerichtet, so dass für die Charakterisierung von den in dieser Arbeit eingesetzten Substraten ein spezieller Adapter angefertigt werden musste.

Da der Absorptionskoeffizient im Idealfall linear zur Schichtdicke korreliert, kann der FLASHScan® 530, nach entsprechender Kalibrierung, auch für Schichtdickenmessungen herangezogen werden. Dies würde die sich teilweise als schwierig gestaltenden und fehlerbehafteten mechanischen Schichtdickenmessung ergänzen oder sogar ersetzen. Erste Versuche in dieser Richtung wurden mit den Substraten unternommen, die zur Bestimmung des internen Gradienten bedampft wurden (siehe Abbildung 3.23). In Abbildung 3.37 werden als Beispiel die DekTak Messungen und die entsprechenden UV/Vis-Aufnahmen der Quelle 3, nur der Drehteller rotiert während des Aufdampfens (Abbildung 3.37, oben), und die der Quelle 1, sowohl mit rotierendem Drehteller und sich dreimal um 90° drehenden Substrathalter (Abbildung 3.37, unten), gezeigt. Die UV/Vis-Aufnahmen zeigen die normierten Absorptionsmessungen der aufgedampften CuPc-Schicht bei 616 nm. Mit dem FLASHScan® 530 wurde das gesamte Substrat ($76 \times 76 \text{ mm}^2$) während einer

Messung an 256 verschiedenen Punkten vermessen. Bei der Farbkodierung stellt rot die dickste Schicht dar und nimmt nach blau ab.

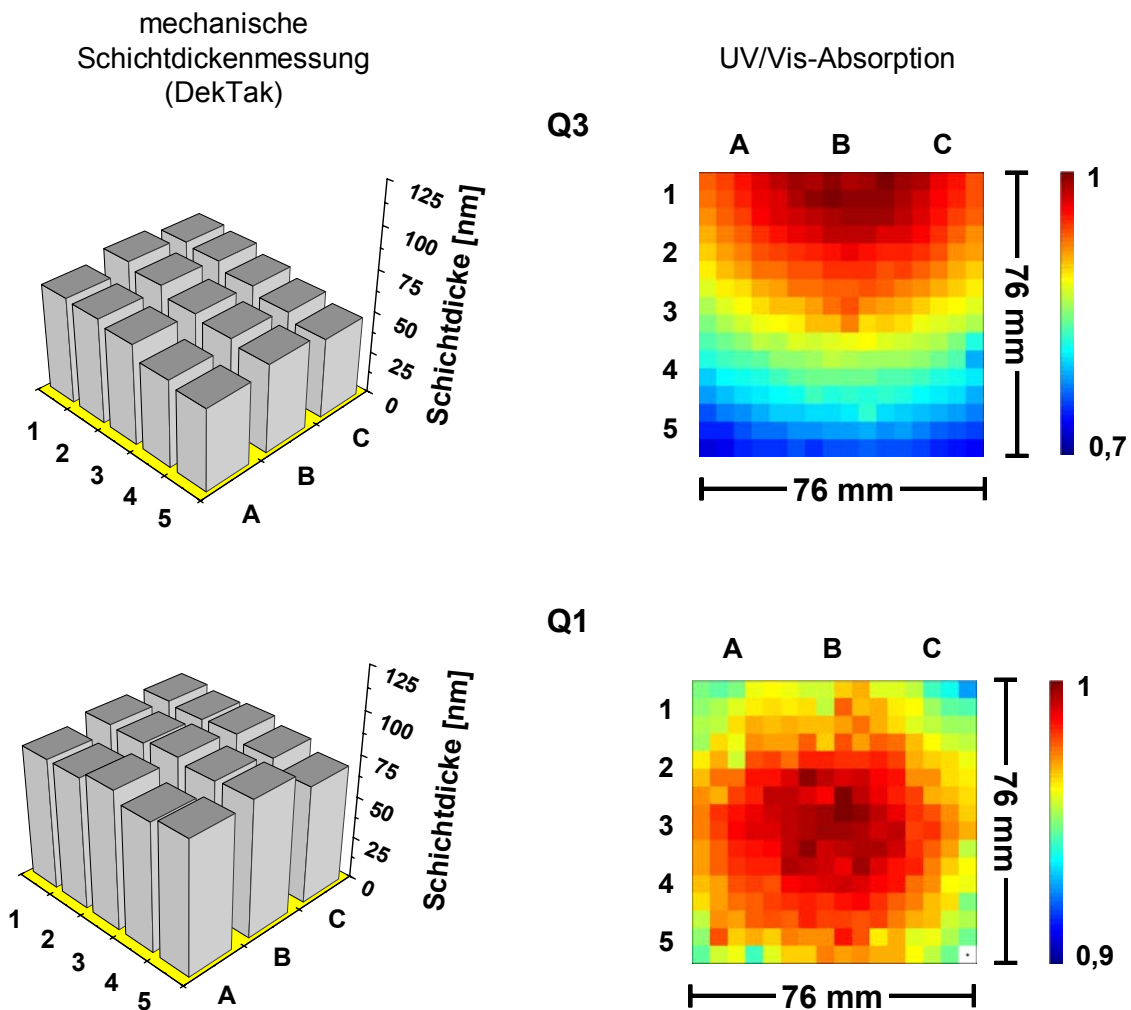


Abbildung 3.37: Links: Mechanische Schichtdickenmessungen aufgedampfter Schichten auf eine Substratfläche von $76 \times 76 \text{ mm}^2$ (15 Messpunkte). Die mechanisch ermittelten Schichtdickenmessungen (links) werden Absorptionsmessungen (rechts) gegenübergestellt. Die UV/Vis-Absorptionsspektren, wurde mit dem FlashScan® 530 mit 256 Messpunkten aufgenommen. Abgebildet ist die Absorption bei der Wellenlänge von 616 nm.

Die beiden Methoden zeigen identische Trends und Schichtdickenvariationen über das gesamte Substrat. Für die Bestimmung der absoluten Schichtdicke sind allerdings noch weitere Kalibrierungsarbeiten notwendig. Aber zur Bestätigung der Schichtdickenverteilung, die mittels DekTak gemessen wurde, ist diese kontakt- und zerstörungsfreie Meßmethode sehr gut geeignet.

Ein weiteres Beispiel für die Möglichkeit Materialkombinationen effektiv mit der Hilfe der kombinatorischen Aufdampftechnik zu erstellen und sie mit dem FLASHScan[®] 530 zu charakterisieren wird in Abbildung 3.39 gezeigt. Hier wurden zwei Farbstoffe, Kupferphthalocyanin **3** (CuPc) und ein Perylenbisimid **8** (PTCDI) (Abbildung 3.38), mit jeweils fünf Stufen unterschiedlicher Schichtdicke, die orthogonal zueinander angeordnet sind, aufgedampft.

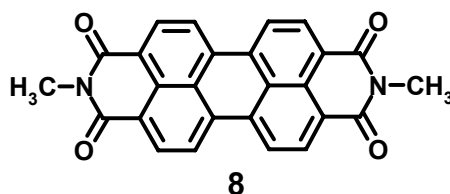


Abbildung 3.38: Strukturformel des Perylenbisimids **8** (PTCDI).

Die Stufen wurden einfach durch schrittweises Öffnen der Blende erzeugt. Die Stufenhöhe beträgt jeweils 10 nm, die Schichtdicke reicht von 10 bis 50 nm. Bei CuPc **3** und PTCDI **8** handelt es sich um Farbstoffe, die unter anderem für die Herstellung von Solarzellen Verwendung finden^{91, 121, 122}. Die Sektorenbibliothek (Abbildung 3.39) wurde hergestellt, indem zuerst CuPc **3** in einem Fünfstufengradienten aufgedampft wurde, dann das Substrat um 90° gedreht und fünf Stufen mit PTCDI **8** auf das CuPc **3** darübergedampft wurden. So wurde erreicht, dass alle Schichtdicken miteinander kombiniert wurden. Es wurde darauf geachtet, dass sowohl für die einzelnen Stufen von CuPc **3** als auch von PTCDI **8** Referenzsektoren, für CuPc **3** **A2-A6** und für PTCDI **8** **B1-F1**, vorhanden sind. Die entstandene Sektorenbibliothek besteht somit aus 35 unterschiedlichen Sektoren. Die Zunahme der Schichtdicken der einzelnen Stufen kann in diesem Fall leicht mit dem bloßen Auge, anhand der Zunahme der Farbintensität, festgestellt werden.

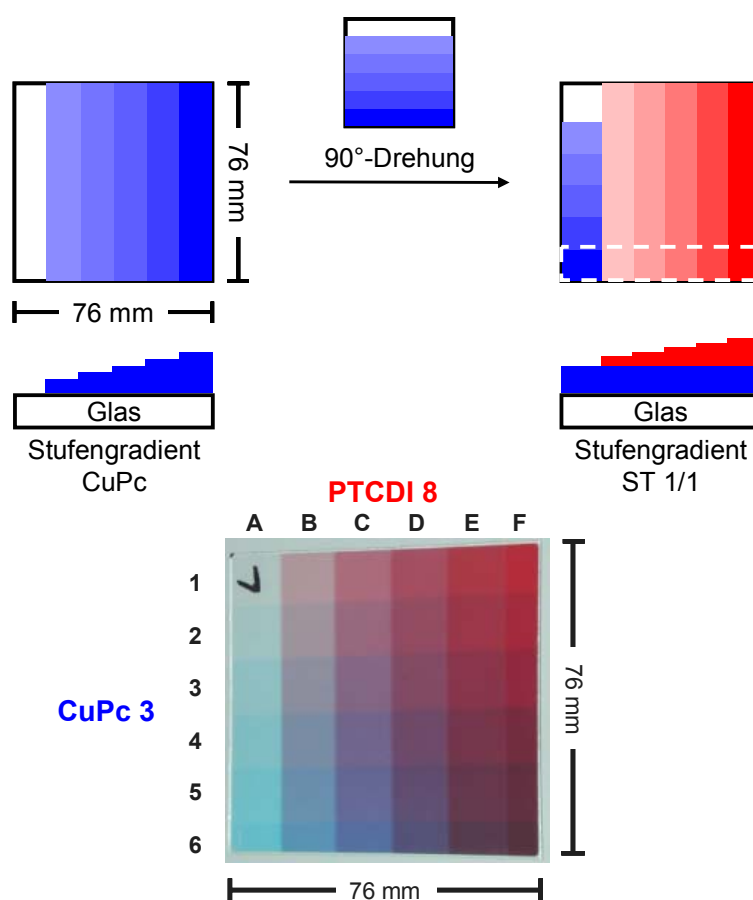


Abbildung 3.39: Oben: Schemazeichnung des Aufdampfprozesses. Zuerst wird ein Stufengradient mit Kupferphthalocyanin **3** (CuPc) aufgedampft und anschließend das Substrat um 90° gedreht. Danach wird ein Stufengradient von Perylenbisimid **8** (PTCDI) erzeugt.

Unten: Photographie einer Sektorenbibliothek der beiden Farbstoffe. Dabei handelt es sich jeweils um fünf Stufen, die um 90° gedreht zueinander aufgedampft wurden, so dass alle Schichtdicken miteinander kombiniert wurden. Dabei dienen die Sektoren **A2-A6** als Referenz für CuPc **3** und die Sektoren **B1-F1** als Referenzsektoren für PTCDI **8**.

Eine quantitative Aussage über die Absorption der Farbstoffe in den einzelnen Sektoren, ist durch UV/Vis-Messungen mit Hilfe des FLASHScan® 530 möglich. In Abbildung 3.40 sind die Absorptionsspektren der Sektoren auf der Diagonalen A6 bis F1 abgebildet.

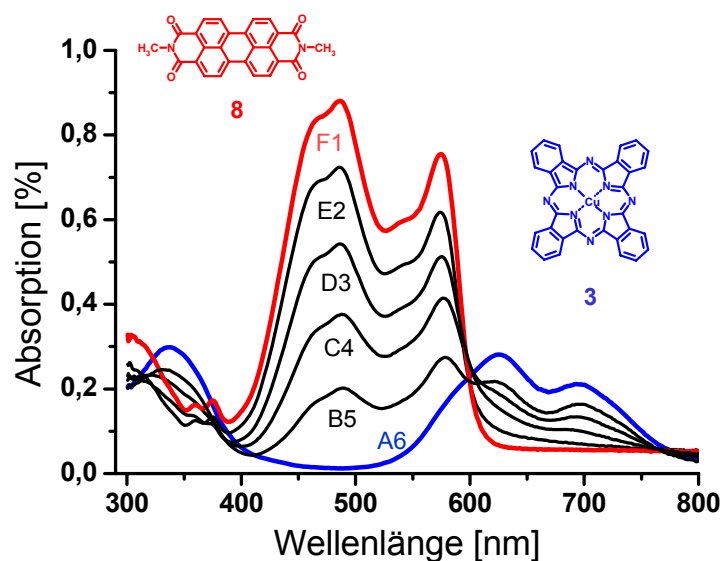


Abbildung 3.40: UV/Vis-Absorptionsspektren der Sektoren auf der Diagonalen **A6-F1** der Sektorenbibliothek (Abbildung 3.39) gemessen mit dem UV/Vis-Spektrometer FLASHScan® 530. Die Spektren zeigen von **B5** nach **E2** die Abnahme der PTCDI- und die Zunahme der CuPc **3**-Schichtdicke. Die Spektren **F1** und **A6** sind die Referenzen der reinen PTCDI **8**- bzw. CuPc **3**-Schicht.

Von Sektor **B5** bis **E2** ist die gleichförmige Abnahme der CuPc **3**-Bande und die Zunahme von PTCDI **8** deutlich zu sehen. Die Sektoren **A6** und **F1** sind Referenzsektoren der dicksten reinen CuPc **3**- und PTCDI **8**-Schicht. Die erstellte Sektorenbibliothek und die Absorptionsmessungen demonstrieren die Effektivität der kombinatorischen Aufdampftechnik und der schnellen und einfachen spektroskopische Charakterisierung mittels des FLASHScan® 530.

In einem anderen Experiment wurden in einer Sektorenbibliothek zwei fluoreszierende Moleküle, eingebettet in ein Matrixmaterial, in unterschiedlichen Zusammensetzungen aufgedampft und miteinander verglichen (Abbildung 3.42 zeigt die Schemazeichnung und eine Photographie der hergestellten Sektorenbibliothek). Es wurde auf einer Hälfte des Substrates (**Reihe 1**) der rote Emitter 4-(Dicyanomezhylen)-2-methyl-6-(p-dimethyl-aminostyryl)-4H-pyran **9** (DCM) als Gast in die 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl **2** (CBP) (siehe Abbildung 3.9) Matrix eindotiert und auf der anderen Hälfte (**Reihe 2**) der grüne Emitter Alq₃ **6** ebenfalls in CBP **2** als Matrix eindotiert.

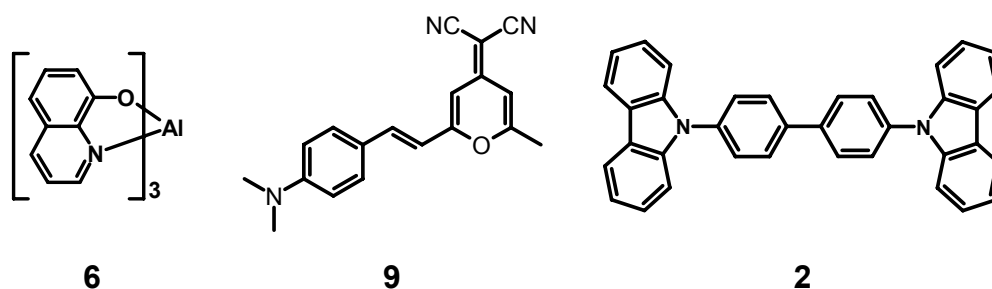


Abbildung 3.41: Strukturformeln der Fluoreszenzmitter Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium **6** (Alq_3) und 4-(Dicyanomethyl)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran **9** (DCM) und der Matrix 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl **2** (CBP).

Bedampft wurden die Sektoren dieses Substrats nach dem gleichen Schema wie die vorhergehenden Substrate, auf denen verschiedene Sektoren mit unterschiedlichen Substanzzusammensetzungen aufgedampft wurden (siehe Abbildung 3.13, Seite 53). Um zwölf Sektoren aufzudampfen wurde eine Maske benutzt die eine Öffnung von $12 \times 38 \text{ mm}^2$ besitzt. Begonnen wurde der Aufdampfprozess mit der Kombination von DCM **9** und CBP **2**. Es wurden zwei Referenzsektoren aufgedampft mit reinem DCM **9** (**A1**) und reinem CBP **2** (**F1**). Nach Fertigstellung der **Reihe 1** wurde das Substrat um 180° gedreht, die Quelle mit DCM **9** ausgeschaltet und die Kombination Alq_3 **6** und CBP **2** aufgedampft, ebenfalls mit den Referenzsektoren Alq_3 **6** (**F2**) und CBP **2** (**A2**).

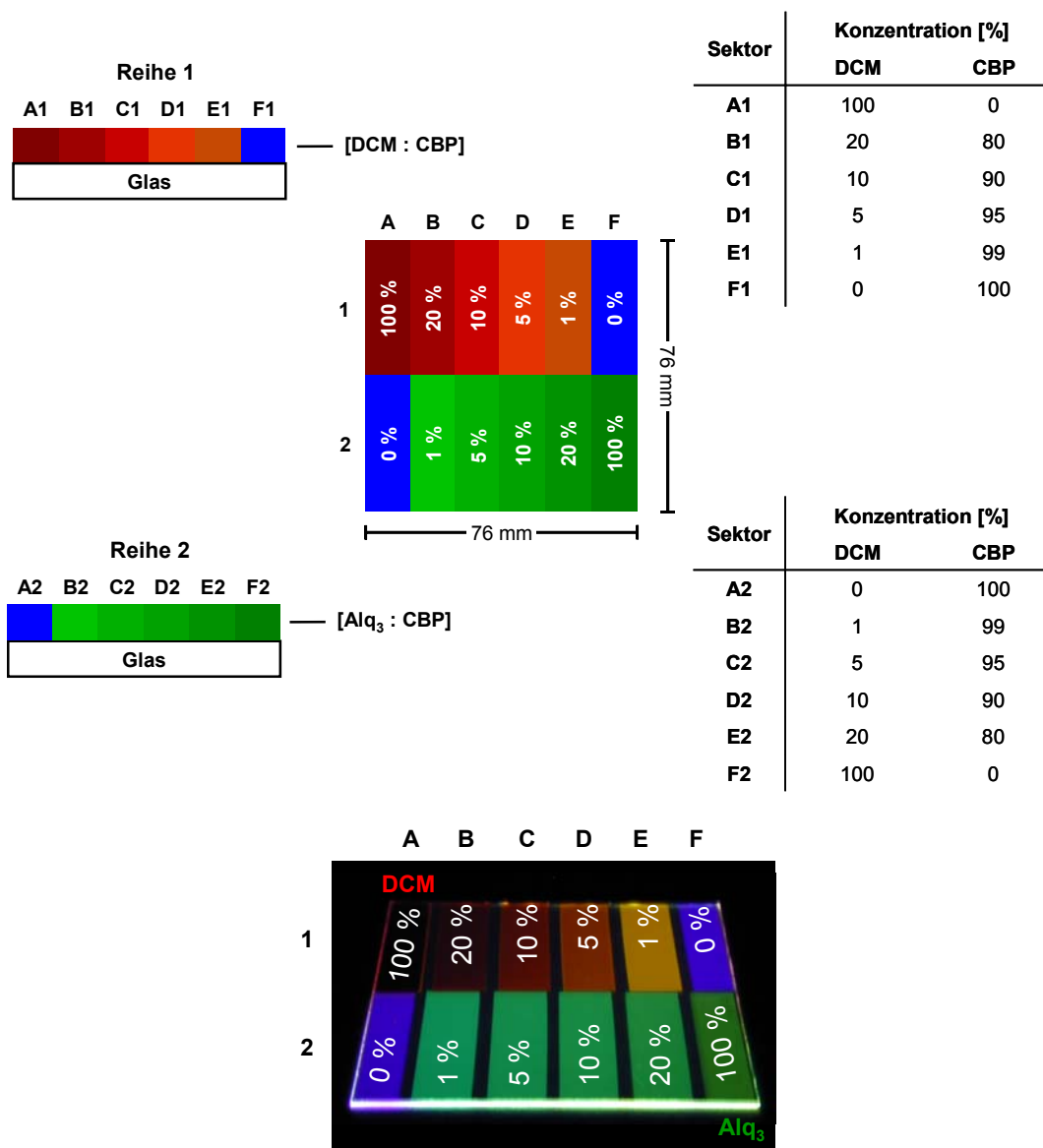


Abbildung 3.42: Oben: Schemazeichnung verschiedener Sektoren unterschiedlicher Zusammensetzung eines Gast-Matrix-Systems bestehend aus DCM **9** und CBP **2** bzw. Alq₃ **6** und CBP **2**.

Unten: Die Photographie zeigt das Fluoreszenzlicht der Sektorenbibliothek mit einem Konzentrationsgradienten des bekannten roten Emitters DCM **9** als Gast in einem CBP **2** Matrix (**Reihe 1**) und des grünen Emitters Alq₃ **6** als Gast im CBP **2** Matrix (**Reihe 2**), aufgedampft auf ein Glassubstrat (76 x 76 mm²). Angeregt wurde die Fluoreszenz mit einer Standard-UV-Handlampe bei 254 nm.

Das Photo in Abbildung 3.42 (unten) zeigt die Fluoreszenz der verschiedenen Sektoren unter einer Standard-UV-Handlampe bei 254 nm. Die unterschiedlichen Emitttermaterialien und Emitterkonzentrationen sind deutlich an der Farbe zu erkennen. Eingesetzt wird dieses Experiment um vorab verschiedene Eigenschaften

von Materialien zu bestimmen. Bei DCM **9** zeigt sich zum Beispiel, dass die Reinsubstanz (Sektor **A1**) vollständig gequencht ist. Erst bei geringeren Konzentrationen ist eine Fluoreszenz erkennbar (Sektor **C1**). Bei der kleinsten Konzentration von 1 % (**D1**) zeigt sich zwar die intensivste Fluoreszenz allerdings auch ein Farbwechsel von rot nach orange. Sektor **A6** dient als Referenz und zeigt das pure Matrixmaterial. Um nun die rote Emission zu optimieren müsste ein weiteres Aufdampfexperiment folgen, mit unterschiedlichen Dotierungen von DCM **9** zwischen einem und fünf Prozent. In der **Reihe 2** zeigt das reine Alq₃ **6** (**F2**) im Gegensatz dazu grüne Emission, was bei Verdünnung etwas aufhellt. Die Ergebnisse dieses Experimentes führen schnell zu einem optimalen Gast/Matrix Konzentrationsverhältnis, was anschließend bei der Herstellung von Fluoreszenzleuchtdioden verwendet wird.

Um die Fluoreszenz dieser Sektorenbibliotheken schnell und effizient untersuchen zu können, wurde der FLASHScan[®] 530 verwendet. Bei verschiedenen Versuchen hat sich gezeigt, dass die Absorptionsmessungen an den Substraten keine Probleme bereiten, die Fluoreszenzmessungen allerdings mehr Aufwand erfordern, da der Lichtstrahl der Anregungswellenlänge relativ genau auf die aufgedampfte Schicht fokussiert werden muss, was sich bei einer Schichtdicke von nur wenigen Nanometern als nicht trivial erweist. Nichts desto weniger kann die spektroskopische Charakterisierung der Sektorenbibliotheken, besonders die der Vorversuche, enorm beschleunigt werden.

Ein weiteres Experiment zeigt, dass mit dem FLASHScan[®]530 auch effizient die Fluoreszenz einer kombinatorischen Sektorenbibliothek, die Sektoren mit unterschiedlichen Gast/Matrix-Konzentrationen beinhalten, untersucht werden kann. So wurde im folgendem Experiment 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM, **9**) und Tris(8-hydroxy-chinolato)aluminium (Alq₃, **6**) coverdampft. In den Sektoren wurden unterschiedliche Verhältnisse von DCM **9** und Alq₃ **6** aufgedampft und zusätzlich jeweils ein Referenzsektor mit 100 % einer Substanz (Abbildung 3.43).

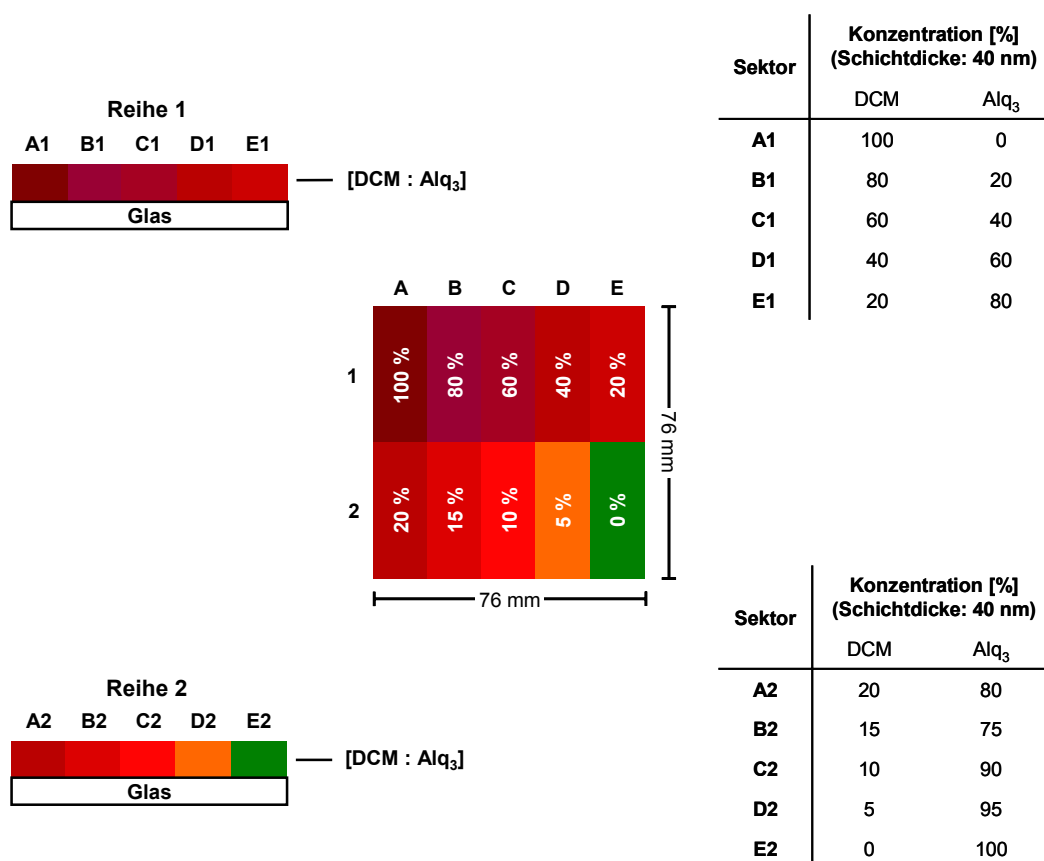


Abbildung 3.43: Schemazeichnung der Sektorenbibliothek mit unterschiedlicher Konzentration eines aufgedampften Gast-Matrix-Systems bestehend aus Alq₃ 6 und DCM 9 zu Fluoreszenzuntersuchungen.

Diese Sektorenbibliothek besteht aus zehn Sektoren mit verschiedenen DCM 9/Alq₃ 6-Verhältnissen. Die Sektoren A1 und E2 sind Sektoren mit 100 % DCM 9 bzw. Alq₃ 6 und dienen als Referenz. Die Fluoreszenzkurven dieser Sektorenbibliothek geben Auskunft über den Einfluss der Konzentration der einzelnen Substanzen auf die Fluoreszenzfarbe und die Intensität (Abbildung 3.44). Es zeigt sich, dass reines DCM 9 kaum fluoresziert, bei zunehmender Verdünnung die Intensität der Fluoreszenz zunimmt und das Maximum der Fluoreszenzwellenlänge sich zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Außerdem zeigt sich, dass das Alq₃ 6 im Gemisch nicht mitleuchtet, obwohl bei 390 nm angeregt wurde, was dem Absorptionsmaximum von Alq₃ 6 entspricht. Das bedeutet, dass die Energie von Alq₃ 6 auf DCM 9 vollständig übertragen wird. Da Sektor D2 mit einem DCM 9 und Alq₃ 6 Verhältnis von 5 zu 95 am intensivsten fluoresziert, dient dieses

kombinatorische Experiment hervorragend der Optimierung des Gast/Matrix-Verhältnisses dieser Materialkombination in organischen Leuchtdioden.

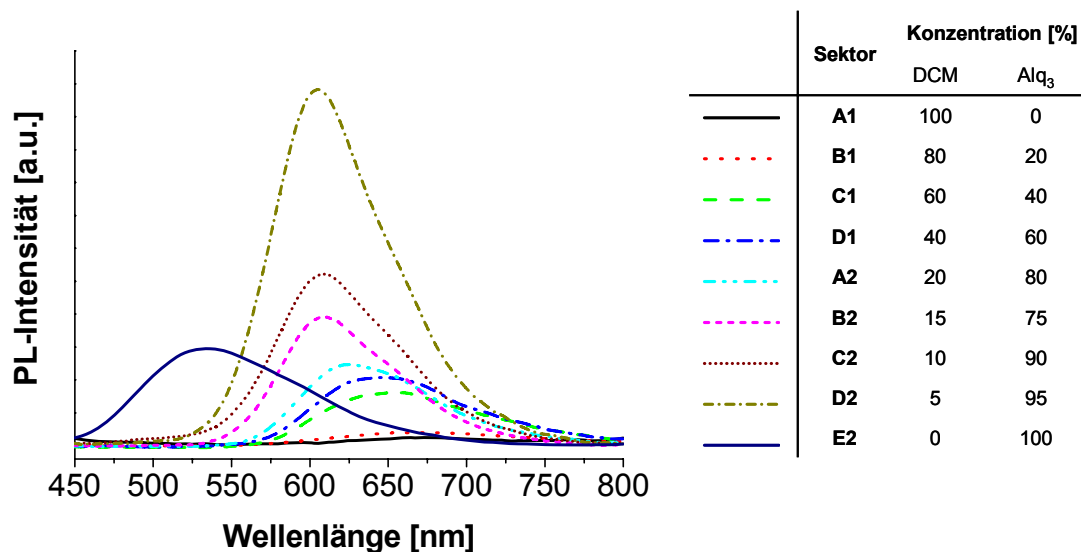


Abbildung 3.44: Fluoreszenzspektren des in unterschiedlichen Verhältnissen aufgedampften Gast/Matrix-Zusammensetzungen von Alq₃ **6** und DCM **9**. Die Anregungswellenlänge lag in diesem Fall bei 390 nm, was dem Absorptionsmaximum von Alq₃ **6** entspricht. Aufgenommen wurden die Spektren mit FLASHScan® 530.

In der nachfolgenden Tabelle 3.1 ist die Abhängigkeit des Maximums der Fluoreszenzwellenlänge vom DCM **9**-Anteil zusammengestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die rote Emissionsfarbe mit abnehmender DCM **9**-Konzentration (**A1** → **E2**) in Richtung orange verschoben wird. Im Gegensatz dazu nimmt die Intensität der Emission mit abnehmender DCM **9**-Konzentration zu. Setzt man diese Erkenntnisse für den Einsatz in einer Leuchtdiode ein, muss also ein Kompromiss zwischen Helligkeit und Emissionsfarbe gefunden werden.

Tabelle 3.1: Abhängigkeit von λ_{\max} und der Photolumineszenzintensität bezogen auf die DCM-Konzentration.

Sektor	Konzentration [%]		Photolumineszenz	
	DCM	Alq ₃	λ_{\max} [nm]	Intensität [a.u.]
A1	100	0	674	31
B1	80	20	667	57
C1	60	40	653	207
D1	40	60	651	267
E1	20	80	625	311
A2	20	80	625	311
B2	15	85	611	491
C2	10	90	606	609
D2	5	95	605	1354
E2	0	100	535	371

Mit Hilfe des FLASHScan[®]530 erfolgt die spektroskopische Charakterisierung komplexer Sektorenbibliotheken schnell und effizient. Die Absorptionsmessungen erlauben, neben der Charakterisierung einzelner aufgedampfter Substanzen, eine Untersuchung des Absorptionsverhaltens mehrerer aufgedampfter Substanzen, in mehreren Schichten unterschiedlicher Schichtdicke oder in einer Schicht mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Außerdem lassen sich Schichtdickenkorrelationen in Ergänzung zu mechanischen Schichtdickenmessungen durchführen. Mit Hilfe der Fluoreszenzmessungen können Sektorenbibliotheken mit unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzung untersucht werden und damit schon im Vorfeld viel versprechende Kombinationen für Fluoreszenzdioden ausgewählt werden. Wird dieses Gerät mit einem Schwarzfilter versehen und nach weiteren nötigen Umbauten können in Zukunft sogar Elektrolumineszenzkurven von Leuchtdioden damit vermessen werden.

Der Schwerpunkt in diesem Kapitel war es, die technische Weiterentwicklung der Aufdampfanlage zu beschreiben und die kombinatorischen Möglichkeiten zu demonstrieren.

Im Verlauf der Weiterentwicklung und Verbesserung der Aufdampfanlage wurden drei widerstandsgeheizte Quellen durch drei Effusionsquellen ausgetauscht und zusätzliche Sensoren eingebaut, um eine bessere Kontrolle der Schichtdicken und gegebenenfalls der Aufdampfraten zu erhalten. Des Weiteren wurde der Maskenschlitten durch einen Drehteller ersetzt, der während des Aufdampfprozesses über den Quellen rotiert. Mit diesem Aufbau konnte der interne Gradient der aufgedampften Schichten reduziert werden. An die Aufdampfanlage wurde eine Kammer angeschlossen, die mit Inertgas geflutet werden kann und in der fertig gestellte Leuchtdioden verkapselt werden können, so dass diese vor Luftsauerstoff und Feuchtigkeit geschützt sind und damit eine höhere Lebensdauer besitzen.

Schließlich wurde eine neue Apparatur, der FLASHScan[®] 530, in Betrieb genommen. Mit diesem Gerät ist es möglich sowohl Absorptions- als auch Lumineszenzspektren von kombinatorischen Sektorenbibliotheken schnell und effizient durchzuführen. Ein Substrat der Größe 76 x 76 mm² kann anhand von über 250 Messpunkten in einem Messdurchgang spektroskopisch charakterisiert werden. Dieser Vorgang beschleunigt und vereinfacht die Charakterisierung von komplexen Sektorenbibliotheken.

3.2 Kombinatorische Optimierung der Emitterschicht

In diesem Kapitel werden verschiedene kombinatorische Experimente vorgestellt, die für die Untersuchung von organischen Leuchtdioden in Hinblick auf eine Optimierung entwickelt wurden. Da bei der Herstellung von Leuchtdioden viele verschiedene Faktoren, wie unter anderem Schichtdicke, Konzentration des Emitters in gedopten Systemen oder die Wahl der eingesetzten Schichten, aber auch Aufdampfrate oder Vakuum in der Aufdampfkammer Einfluss auf die Leistung der Leuchtdiode haben, ist eine kombinatorische Herangehensweise sinnvoll. Denn auf diese Weise ist es möglich, eine oder mehrere Variablen bewusst zu variieren und die übrigen konstant zu halten und damit einen direkten Vergleich der Bauelemente zu ermöglichen. Eine derartige kombinatorische Herangehensweise erlaubt die im vorherigen Kapitel beschriebene Aufdampfanlage.

3.2.1 Einfluss von Schichtdicke und Gast/Matrix-Zusammensetzungen bei Multischichtleuchtdioden mit grünen Phosphoreszenzemittern

Hauptaugenmerk liegt in diesem Abschnitt auf dem Emitter fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium **1** $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ^{71, 123-125}. Dieser Metallkomplex ist interessant, da eine Emission nicht nur aus der Relaxation angeregter Singulettzustände erhalten wird, sondern auch aus Übergängen des Triplettzustandes in den Grundzustand. Da diese, nach den quantenmechanischen Gesetzen verbotenen Übergänge von einem angeregten Triplettzustand in den Singulettgrundzustand, unter Emission von Licht stattfinden, kann mit Phosphoreszenzemittern eine interne Effizienz von 100 % erreicht werden¹²⁶. Es handelt sich hierbei um quantenmechanisch verbotene Übergänge, da in erster Näherung nur Singulett-Zustände wieder in Singulett-Zustände bzw. Triplett-Zustände in Triplett-Zustände übergehen dürfen¹²⁷. Im Grundzustand besitzen die bindenden Elektronen eine entgegengesetzte Spinorientierung, was zu einem Gesamtspin S von null führt. Dies ist nach der

Multiplizitätsregel $2S+1$ ein Singulett-Zustand. Beim Übergang von einem angeregten in den Grundzustand behält das Elektron seinen Spin bei, da eine Spinumkehr nicht erlaubt ist, das bedeutet, nach dieser Regel, können nur angeregte Singulettzustände wieder in den Grundzustand übergehen. Diese Regel kann aber durch schwere Atome, wie z.B. durch das Iridium, aufgehoben werden. Durch eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung, wie sie bei schweren Atomen gegeben ist, können Elektronen ihren Spin wechseln und von einem Singulett- in einen Triplett-Zustand übergehen und von diesem in den Singulettgrundzustand. Dieser Vorgang, wird als „intersystem crossing“ bezeichnet.

Das erste kombinatorische Experiment mit dem Ir(ppy)₃ **1**-Emitter dient dazu herauszufinden, in wie weit unterschiedliche Emitterschichtdicken die Charakteristika der Leuchtdiode beeinflussen. Dazu wurde zuerst mit dem aus der Literatur¹²³ bekannten und optimierten organischen Leuchtdiodenaufbauten begonnen und anschließend eine komplexe Sektorenbibliotheken entwickelt, um sowohl verschiedene Schichtdicken mit einer bestimmten Gast-Konzentration, als auch verschiedene Sektoren gleicher Schichtdicke mit unterschiedlichen Gast/Matrix-Zusammensetzungen untersuchen zu können. Darüber hinaus wurde die Sensitivität der organischen Leuchtdioden kombinatorisch untersucht, in wie fern unterschiedliche Synthesewege für diesen Emitter Einfluss auf die Charakteristika der Diode haben und falls ja welche Syntheseroute zu bevorzugen ist. Die unterschiedlichen Syntheserouten wurden von der BASF entwickelt und die Produkte zur Verfügung gestellt. Schließlich wurden die gewonnen Erkenntnisse genutzt um einen bis dato unbekannten grünen Phosphoreszenzemitter DPNIC **10**, ebenfalls eine Substanz von der BASF, in organischen Leuchtdioden zu untersuchen.

3.2.1.1 Kombinatorische Untersuchung der Emitterschichtdickenabhängigkeit in Multischichtleuchtdioden

Als erstes Experiment wurde eine Leuchtdiode mit literaturbekanntem Leuchtdiodenaufbau nach M. A. Baldo *et al.*¹²³ (Abbildung 3.45) untersucht. Diese Diode von M. A. Baldo besteht aus 40 nm 4,4'-Bis[N-(1naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl **4** (NPD) als Lochtransportschicht, darauf wurde die 20 nm dicke

Emitterschicht aus fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium **1** [Ir(ppy)₃] dotiert in 4,4'-N,N'-dicarbazol-biphenyl **2** (CBP) aufgedampft. Damit die Löcher in dieser Emitterschicht verbleiben, wurde auf diese Schicht eine 6 nm dicke Lochblockierschicht 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin **5** (BCP) aufgebracht. Für den besseren Elektronentransport wurden 20 nm Tris-(8-hydroxyquinolin)aluminium **6** (Alq₃) als Elektronenleiter eingesetzt. Als Kathode diente eine 100 nm dicke Magnesium/Silber-Schicht (25/1) mit einer zusätzlichen 50 nm dicken Silberkappe.

LUMO-Werte

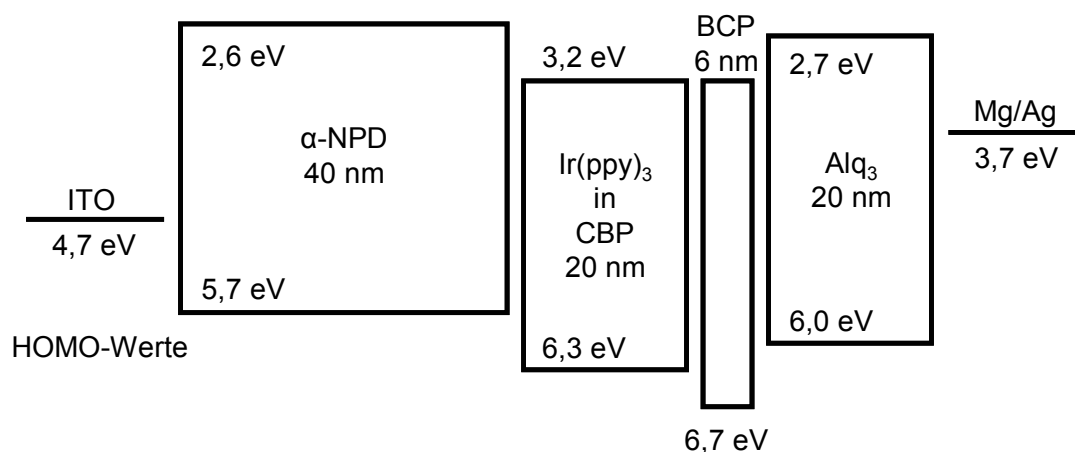
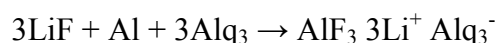


Abbildung 3.45: Schematischer Aufbau und HOMO-/LUMO-Werte der Diode von M. A. Baldo *et al.*¹²³.

Mit diesem Aufbau konnte bei einer Ir(ppy)₃ **1** Konzentration von 6 % eine maximale Effizienz von 28 cd/A erzielt werden. Bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² und der Betriebsspannung von 4,3 V wurde eine Effizienz von 26 cd/A erreicht. Aufgrund der guten Energieübertragung von der Matrix CBP **2** auf das Ir(ppy)₃ **1** und der kurzen Lebensdauer des Triplettzustandes (< 1 μs) wurde eine maximale Leuchtdichte von 100000 cd/m² mit diesem Diodenaufbau in der Literatur berichtet¹²³.

Diesen Vorgaben folgend wurde zunächst eine Leuchtdiode mit kommerziell erhältlichen Ir(ppy)₃ **1** aufgedampft. Aufgrund der Vielseitigkeit der Aufdampfanlage konnte der Diodenaufbau von M. A. Baldo noch in Hinblick auf die Emitterschichtdickenabhängigkeit untersucht werden. Dazu wurde ein Vierstufengradient mit unterschiedlicher Emitterschichtdicke aufgedampft. Dabei wurden die Schichtdicken so gewählt, dass Schichtdicken sowohl kleiner (10 nm) als die optimale Schichtdicke von 20 nm nach M. A. Baldo, als auch größere Schichtdicken (30 und 40 nm) abgedeckt wurden.

Eine andere Abweichung gegenüber dem Aufbau von M. A. Baldo stellt die verwendete ca. 150 nm dicke Aluminiumkathode mit einer 2 nm dicken Lithiumfluorid (LiF) Schicht als Elektroneninjectionsschicht dar, während M. A. Baldo eine Mg/Ag-Elektrode verwendete. Die Injektionsbarriere zur organischen Schicht ist bei Aluminium im Vergleich zur Magnesium/Silber-Kathode¹²⁸ größer, was eigentlich für letzteres als Kathodenmaterial sprechen würde. Da aber Magnesium relativ reaktiv ist, wie auch andere Metalle aus der ersten und zweiten Gruppe des Periodensystems, die als Kathodenmaterial in Frage kommen (z.B.: Li, Mg, Ca), ist es wünschenswert diese Metalle zu ersetzen. Eine Alternative ist das etwas weniger reaktive Aluminium. Beim direkten Kontakt von Aluminium mit der organischen Elektronentransportschicht Alq₃ **6** ist die Fähigkeit Elektronen in die organische Schicht zu injizieren relativ schlecht (Fermi-Niveau: 4,3 eV, Magnesium dagegen 3,7 eV, LUMO von Alq₃: 2,7 eV), was die Betriebsspannung einer Diode im Vergleich zu den vorherigen Kathodenmaterialien deutlich erhöht. Dieser Nachteil lässt sich jedoch kompensieren, wenn man zwischen der Metallelektrode und der organischen Schicht noch eine dünne Elektroneninjectionsschicht einfügt¹²⁹, z.B. LiF. Dabei übernimmt das LiF zwei Funktionen¹³⁰, es schützt die Alq₃ **6**-Schicht vor dem reaktiven Aluminium und geht mit dem Aluminium und dem Alq₃ **6** folgende Reaktion ein:



Die oben gezeigte Formel beruht auf theoretischen Berechnungen¹³⁰. Die Existenz des Radikalanions Alq₃⁻ konnte mittels UPS-Messungen nachgewiesen werden. UPS gibt auch Hinweise für das Vorhandensein von AlF₃, aber für die Existenz von Li⁺ gibt es keinen experimentellen Beweis. Mason *et al.*¹³⁰ konnten nachweisen, dass diese entstehende Schicht das Elektroneninjektionsverhalten vom Metall zur organischen Schicht deutlich verbessert.

Vor dem Aufdampfen, muss eine Substratvorbehandlung durchgeführt werden. Ausgehend von einem 76x38 mm² Glassubstrat, das vollständig mit ITO beschichtet ist, muss zuerst ITO an den Stellen entfernt werden an denen die Kathode später kontaktiert wird, um einen Kurzschluss zu vermeiden. Dazu werden die Flächen, auf denen das ITO erhalten bleiben soll, mit TESA[®] abgeklebt. Auf die freien Flächen wird Zinkpulver aufgebracht und anschließend mit Salzsäure geätzt. Nach Waschen

mit Wasser und Entfernen des TESA[®]-Films, wird das Substrat nochmals mit Wasser und Aceton gewaschen und mit einem Tuch abgerieben. Es schließen sich eine jeweils 5 minütige Reinigung mit Isopropanol und Chloroform im Ultraschallbad bei ca. 30°C an. Kurz vor dem Aufdampfprozess wird das Substrat mit Sauerstoffplasma ca. 10 min lang bei ca. 80 W unter Vakuum geätzt, um letzte organische Reste auf dem Substrat zu entfernen. Diese Behandlung trägt auch dazu bei, das Fermi-Niveau des ITO an das HOMO-Niveau des Lochleiters etwas anzugleichen. Daraus resultiert eine allgemeine Verbesserung der Eigenschaften, wie z.B. Startspannung (Onset), Helligkeit, Effizienz und Lebensdauer, der Leuchtdiode^{131, 132}. Diese Effekte können durch Wegätzen der Kohlenwasserstoffverunreinigung auf der ITO-Oberfläche, der Reduktion der Kohlenstoffkonzentration auf der ITO-Oberfläche und der Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auf der ITO-Oberfläche, was zu einem erhöhten Dipolmoment führt, erklärt werden. You *et al.*¹³³ berichten, dass sich dadurch der gemessene Wert für das Fermi-Niveau von 4,52 eV auf 4,95 eV ändert. Dies ergibt eine Reduktion der Barriere zu NPD 4 (HOMO: 5,7 eV)¹²³, worauf sich die Verbesserung der Eigenschaften der Leuchtdiode zurückführen lässt. Da die Effekte dieser Oberflächenbehandlung temporär begrenzt sind, geschieht das Plasmaätzen kurz vor dem Einschleusen des Substrats in eine Aufdampfanlage.

Diese Schritte werden für alle Substrate, auf die Leuchtdioden aufgedampft werden, standardmäßig durchgeführt.

Nach diesen Reinigungsschritten wird das Substrat in die *Aufdampfanlage* eingeschleust. Organische Substanzen werden ab $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar aus den Effusionsquellen aufgedampft, mit einer am Substrat gemessenen Aufdampfrate von 0,02 nm/s. Einige organische Substanzen kristallisierten während des Prozessverlaufs am oberen Rand des Quarztiegels und verschließen so die Quelle, was es unmöglich machte das Aufdampfen fortzusetzen. Diese Substanzen wurden aus Molybdänschiffchen mittels Widerstandsheizern aufgedampft. Neben diesen Substanzen wurden auch Lithiumfluorid und Aluminium über die Widerstandsheizern mittels Molybdänschiffchen bzw. Wolframwendel ab einem Druck von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, mit einer Aufdampfrate von durchschnittlich 0,02 nm/s, gemessen am Substrat, aufgedampft.

Im ersten Experiment bestand die Leuchtdiode aus 40 nm NPD / 10-40 nm $[\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (6 %) : BCP] / 6 nm BCP / 2 nm LiF / 150 nm Al (Abbildung 3.46). Da maximal fünf Quellen zur Verfügung stehen und für organische Substanzen die Effusionsquellen bevorzugt eingesetzt werden, wird die Vakuumkammer, nach dem Aufdampfen der Emitterschicht, geöffnet. Dazu wird die Kammer mit Stickstoff geflutet und das bedampfte Substrat in der Schleusenkammer unter Stickstoff gelagert, während die Substanzen in der Vakuumkammer ausgetauscht werden. Anschließend wird das Substrat wieder eingeschleust, die Kammer evakuiert und die Dioden fertig gestellt.

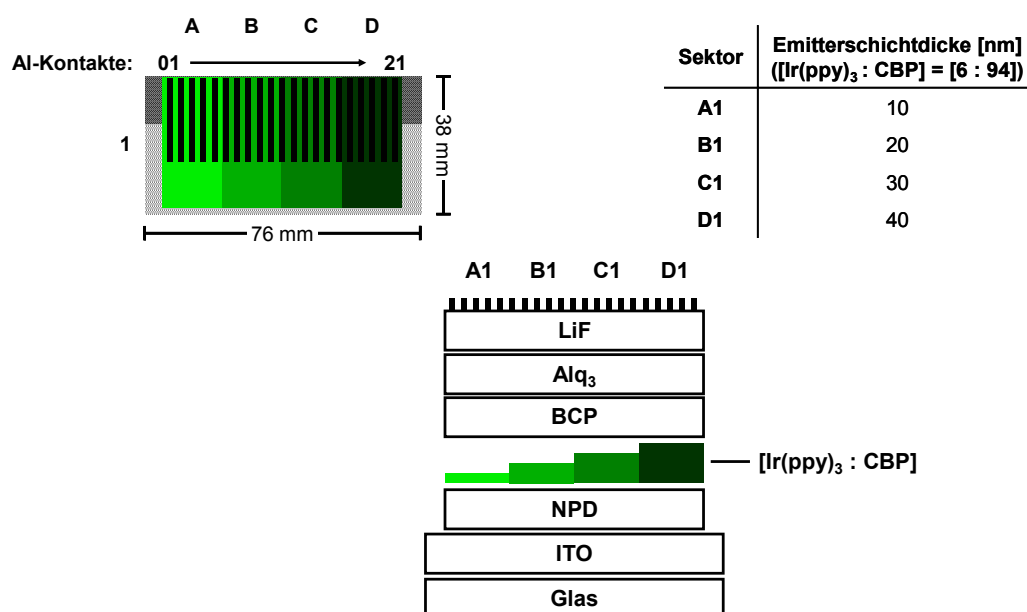


Abbildung 3.46: Schemazeichnung einer kombinatorischen Sektorenbibliothek mit einem Vierstufengradienten, zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Emitterschichtdicken. Die Zeichnung oben zeigt die Schichtabfolge in der Leuchtdiode. Der Leuchtdiodenaufbau ist wie folgt,

ITO / 40 nm NPD / 10-40 nm $[\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (6 %) : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq_3 / 2 nm LiF / Al.

Dabei wird das Verhältnis $[\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 1 : CBP 2] : über Coverdampfen auf [6:94] eingestellt.

Links ist die schematische Draufsicht auf das Substrat mit Skalierung und Nummerierung der Aluminiumkontakte abgebildet.

Die Abbildung in der Mitte gibt nur den Aufbau, nicht das Verhältnis der Schichtdicken zueinander wieder.

In den Legenden rechts sind die Schichtdicken den Sektoren zugeordnet.

Die einzelnen Schritte laufen wie folgt ab. Nachdem das gereinigte Substrat eingeschleust und das gewünschte Vakuum erreicht ist, wird zuerst der Lochleiter NPD **4**, bei einer Quelltemperatur von ca. 233 °C, durch eine offene Maske mit konstanter Schichtdicke aufgedampft. Nachdem die gewünschte Schichtdicke erreicht wurde, wird das Aufdampfen von NPD **4** beendet. Für die nachfolgende Emitterschicht wird bei geschlossenen Blenden an der Quelle, das aus Kalibrierungsexperimenten errechnete Verhältnis der Aufdampfraten von Emitter (Ir(ppy)_3 **1**; 242 °C) und Matrix (CBP **2**; 218 °C), für eine 6 %ige Dotierung, eingestellt. Nachdem dieses konstant ist, werden die Blenden der beiden Quellen geöffnet, so dass Ir(ppy)_3 **1** und CBP **2** gleichzeitig aufgedampft werden. Anschließend wird durch schrittweises Öffnen der Maskenblende ein Stufengradient erzeugt. Danach ist es erforderlich die Substanzen in den Quellen auszuwechseln. Dazu wird die Aufdampfkammer mit Stickstoff geflutet, das Substrat in der Schleusenkammer zwischengelagert und die Substanzen ausgetauscht, NPD **4** und Ir(ppy)_3 **1** werden durch Alq_3 **6** und BCP **5** ersetzt, CBP **2** kann in der Kammer verbleiben, da diese Position nicht weiter benötigt wird. Außerdem werden die Quellen für LiF und Al an den Widerstandsheizern montiert und die entsprechenden Substanzen hinzugefügt. Es wird abermals Vakuum gezogen und der Lochblocker BCP **5** bei ca. 186 °C gleichmäßig über die gesamte Fläche aufgedampft. Wie in der Literatur¹²³ vorgegeben folgt als Elektronenleiter Alq_3 **6** (ca. 228 °C). Wie schon erwähnt weicht das weitere Procedere von der Literaturvorgabe ab. Es wird LiF als Elektroneninjectionsschicht gleichmäßig über das gesamte Substrat aufgedampft. Um die Aluminiumkathoden zu präparieren, muss die Maske gewechselt werden. Es wird eine Maske verwendet mit 21 Aussparungen der Größe ca. 22 x 2 mm², die symmetrisch auf zwei Seiten der Maske angeordnet sind, so dass insgesamt maximal 42 Leuchtdioden entstehen können. Von den 22 mm langen Aluminiumstreifen werden ca. 12 mm für die Kontaktierung benötigt, so dass die verbleibende Fläche von 10 x 2 mm² die aktive Fläche der Leuchtdiode darstellt. Nach Vervollständigung der Leuchtdioden wird die Kammer wieder belüftet und die Leuchtdioden sofort unter Normalbedingungen charakterisiert.

In Abbildung 3.47 sind die *Leuchtdichte/Spannungskurven* von jeweils zwei *baugleichen Leuchtdioden* aus einem Sektor aufgetragen. Die Leuchtdioden des Sektors **A1** leuchten nur schwach und degradieren sehr schnell. Bei den übrigen Stufen liegen die Linien relativ gut übereinander und spiegeln so die Homogenität der Schichtdicke innerhalb der Stufen wieder.

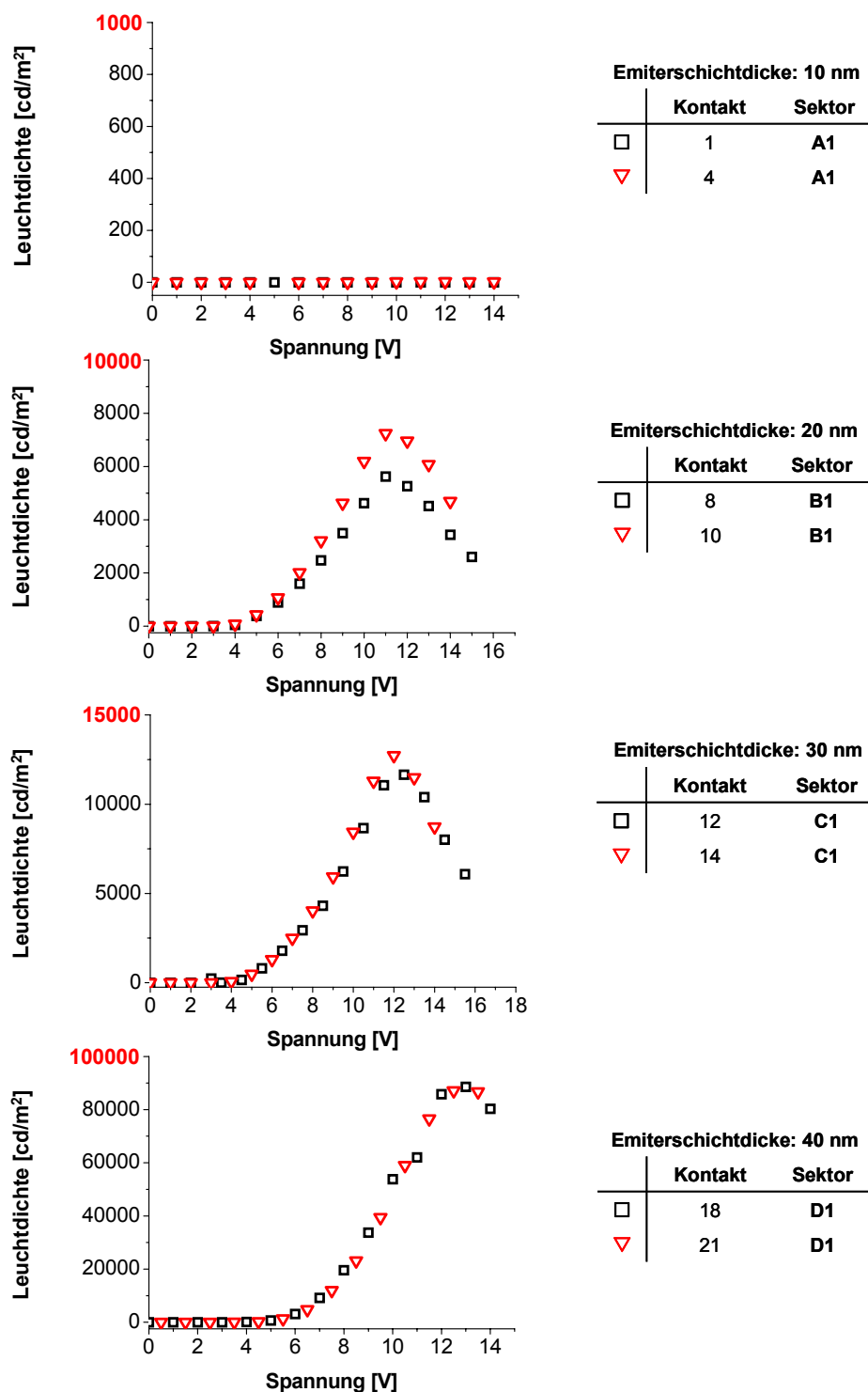


Abbildung 3.47: Leuchtdichte/Spannungskurven ausgewählter Leuchtdioden aus der Sektorenbibliothek mit einem Vierstufengradienten der Emitter/Matrix-Schicht **ITO / 40 nm NPD / 10-40 nm [Ir(ppy)₃ (6 %) : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 2 nm LiF / Al**, mit jeweils zwei Leuchtdioden aus den einzelnen Sektoren. Die Leuchtdioden der einzelnen Sektoren zeigen untereinander, eine relativ gute Übereinstimmung in den Kenndaten. Die maximale Leuchtdichte wurde bei einer Emitterschichtdicke von 40 nm gemessen.

Beim direkten Vergleich der verschiedenen Stufen (Abbildung 3.48) zeigt sich, dass die besten Leuchtdioden in diesem Experiment bei einer Schichtdicke von 40 nm auftreten. Außerdem zeigt sich bei den Leuchtdichtekurven, ein großer Sprung zwischen den Leuchtdioden mit 30 nm und 40 nm Emitterschichtdicke in der maximalen Helligkeit.

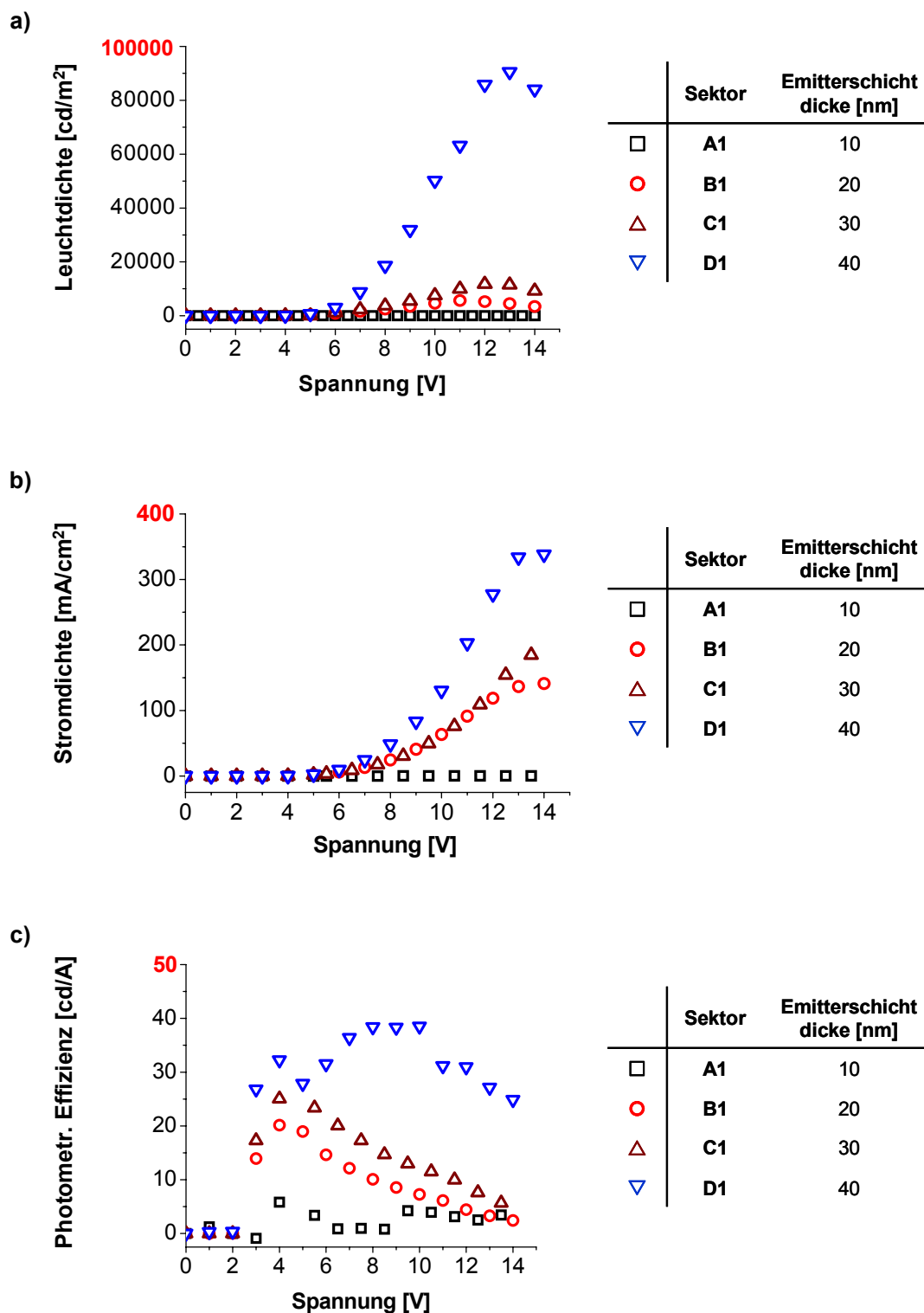


Abbildung 3.48: Charakteristika der Leuchtdioden

ITO / 40 nm NPD / 10-40 nm $[\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (6 %) : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq_3 / 2 nm LiF / Al

mit einem Vierstufengradienten der Emitter-Matrixschicht von 10 – 40 nm.

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Auch die photometrischen Effizienz-Kurven zeigen, dass die Leuchtdioden mit einer 40 nm dicken Emitterschicht die effektivsten Leuchtdioden sind, mit einem Maximum von 39 cd/A bei 9 V. Bei zunehmender Spannung bzw. Stromdichte steigt die Leuchtdichte an, allerdings nimmt die Effizienz stetig ab. Dieses Verhalten kann auf Quenchprozesse zurückgeführt werden, vergleichbar mit denen in Fluoreszenzdioden¹³⁴. Hier wird nach R. H. Young *et al.* die Auslöschung durch das vermehrte Auftreten von Kationen in der Emitterschicht verursacht, gebildet von sowohl den Gastmolekülen als auch den Matrixmolekülen. Weitere Möglichkeiten für die Abnahme der Effizienz sind, dass aufgrund der hohen Lebensdauer der Triplettzustände bei hohem Stromfluss eine Sättigung dieser Zustände erreicht werden kann bzw. es zur gegenseitigen Auslöschung der Triplettzustände kommen kann¹³⁵. Im Unterschied zu den Vorgaben von M. A. Baldo *et al.*¹²³, welche bei ihrem Leuchtdiodenaufbau eine optimale Emitterschichtdicke, für die photometrische Effizienz, von 20 nm erhalten haben, wurde bei diesem Aufbau das beste Ergebnis bei Emitterschichtdicken von 40 nm erreicht (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Effizienzen und die entsprechenden Spannungen der Leuchtdioden aus der Sektorenbibliothek mit einem Vierstufengradienten der Emitterschicht,
ITO / 40 nm NPD / 10-40 nm [Ir(ppy)₃ (6 %) : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 2 nm LiF / Al
bei Leuchtdichten von 100, 1000 und 5000 cd/m². Angefügt die veröffentlichten Effizienzen der Phosphoreszenzleuchtdioden nach M. A. Baldo *et al.*¹²³.

Sektor	Schichtdicke [nm]	bei 100 cd/m ²		bei 1000 cd/m ²		bei 5000 cd/m ²	
		Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	10	-	-	-	-	-	-
B1	20	21,0	4,2	14,2	6,2	7,1	10,3
C1	30	25,7	4,1	22,6	5,7	14,1	8,8
D1	40	32,3	4,0	28,2	5,2	38,4	6,4
	20 ^{a)}	26	4,3				

^{a)} M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6.

In Sektor **D1** wurde eine maximale Effizienz von 39 cd/A bei 9 V erreicht. Die Leuchtdichte von 100 cd/m² wurde bei 4 V mit einer Effizienz von 32 cd/A erzielt. Die maximale Leuchtdichte betrug 93000 cd/m² bei einer Spannung von 13,5 V (zum Vergleich M. A. Baldo: max. Effizienz: 28 cd/A, 100 cd/m² bei 4,3 V und 26 cd/A, max. Leuchtdichte 100000 cd/m²). Die Unterschiede in den Ergebnissen können verschiedene Ursachen haben, zum einen, wie schon erwähnt, ist der Aufbau der Diode nicht absolut identisch, z.B. die unterschiedliche Kathode. Weiterhin sind die Schichtdicken, bei denen sich die besten Eigenschaften gezeigt haben unterschiedlich. Ein weiterer Unterschied könnte im Reinheitsgrad der verwendeten Materialien liegen.

Dieser erste kombinatorische Ansatz hat gezeigt, dass wir mit Hilfe der optimierten Aufdampfanlage effizient organische Leuchtdioden im Hinblick auf Materialparameter untersuchen können und durchaus in der Lage sind Literaturergebnisse in einem akzeptablen Bereich nicht nur zu imitieren, sondern sogar etwas zu optimieren.

Da sich in dem vorhergehenden Experiment (Abbildung 3.46) gezeigt hat, dass die Leuchtdiode mit Ir(ppy)₃ **1** am effizientesten bei der Emitterschichtdicke von 40 nm war, wird im nachfolgendem kombinatorischen Experiment untersucht, was die beste Konzentration des Emitters in der Matrix (CBP **2**) ist und was die optimale Emitterschichtdicke ist.

Zusätzlich wird in diesem Experiment eine Hälfte des Substrates mit einem Fünfstufengradient der Emitterschicht mit Schichtdicken von 10, 20, 30, 40 und 50 nm bedampft, da die Emitterschichtdicke von 40 nm, die dickste Stufe des vorangegangenen Experiments war, und nicht ermittelt werden konnte, ob diese Emitterschichtdicke das Optimum für diesen Leuchtdiodenaufbau ist. Im Vergleich zum vorhergehenden Experiment mit vier Schichtdickenstufen, wird ein Sektor mehr erzeugt, was bedeutet, dass die Variationsmöglichkeiten zunehmen. Allerdings nimmt auch die Anzahl der Leuchtdioden pro Sektor und somit auch die Anzahl der identischen Leuchtdioden pro Sektor für die Charakterisierung ab. Allerdings ist hier anzumerken, dass Einzelexperimente nicht direkt miteinander verglichen werden können, sondern nur in der kombinatorischen Reihe. Der Stufengradient wird, wie schon oben beschrieben (siehe Kapitel 3.2.1.1), aufgedampft, mit dem Unterschied,

dass nicht mehr das ganze Substrat bedampft wird sondern nur noch die Hälfte. Dafür wird eine halboffene Maske verwendet, diese Öffnung entspricht auch der Hälfte des Substrates. Die Konzentration des Emitters beträgt in jeder Stufe 6 %.

Zur Optimierung der Emitterzusammensetzung wird die verbleibende Hälfte des Substrates mit verschiedenen Sektoren unterschiedlicher Emitterkonzentration bedampft. Dazu wird eine Maske verwendet, die eine Öffnung von $10 \times 36 \text{ mm}^2$ aufweist, was ungefähr $1/12$ der Substratfläche ausmacht. Da Raum für die Kontaktierung des ITO benötigt wird, werden auf eine Hälfte des Substrates nur fünf Sektoren mit Hilfe dieser Maske erzeugt. Die Maske selbst befindet sich während des Aufdampfens der Sektoren in der Maskenblende. Die Blende wird so bewegt, wie bei der Herstellung eines Stufengradienten (siehe Kapitel 3.2.1.1). Dadurch, dass bei der Blendenbewegung ein anderer Ausschnitt des Substrates bedampft und die übrige Fläche abgedeckt wird, entstehen verschiedene Sektoren. Die Emitterkonzentration für die einzelnen Sektoren beträgt 3, 6, 10, 15 und 20 %, so dass der interessante Bereich um 6 %, der von M. A. Baldo optimierten Konzentration, mit eingeschlossen ist. Es wird eine Schichtdicke von 40 nm für diese Sektoren gewählt, da sich diese im vorhergehenden Experiment als die effizienteste erwiesen hat.

Die übrigen organischen Schichten werden wie im vorher beschriebenen Experiment (Kapitel 3.2.1.1) aufgedampft. Abgesehen von der LiF-Schicht, hier haben zwischenzeitliche Optimierungsexperimente gezeigt, dass in den meisten Fällen eine Schichtdicke von 1 nm die besten Ergebnisse liefert. Da für die Auswertung dieser kombinatorisch erzeugten Sektorenbibliothek eine andere Kontaktierungseinheit¹³⁶ und Messapparatur eingesetzt wird als in den vorherigen Versuchen, muss die Strukturierung der Elektroden angepasst werden (Abbildung 3.49). Für dieses Experiment wird die ITO-Schicht so geätzt, dass acht ITO-Streifen ($5 \times 76 \text{ mm}^2$) auf dem Substrat zurückbleiben. Des Weiteren wird für die Aluminiumkathode eine Maske gewählt, mit der acht Mal acht Kontakte, der Größe $7 \times 4 \text{ mm}^2$, aufgedampft werden.

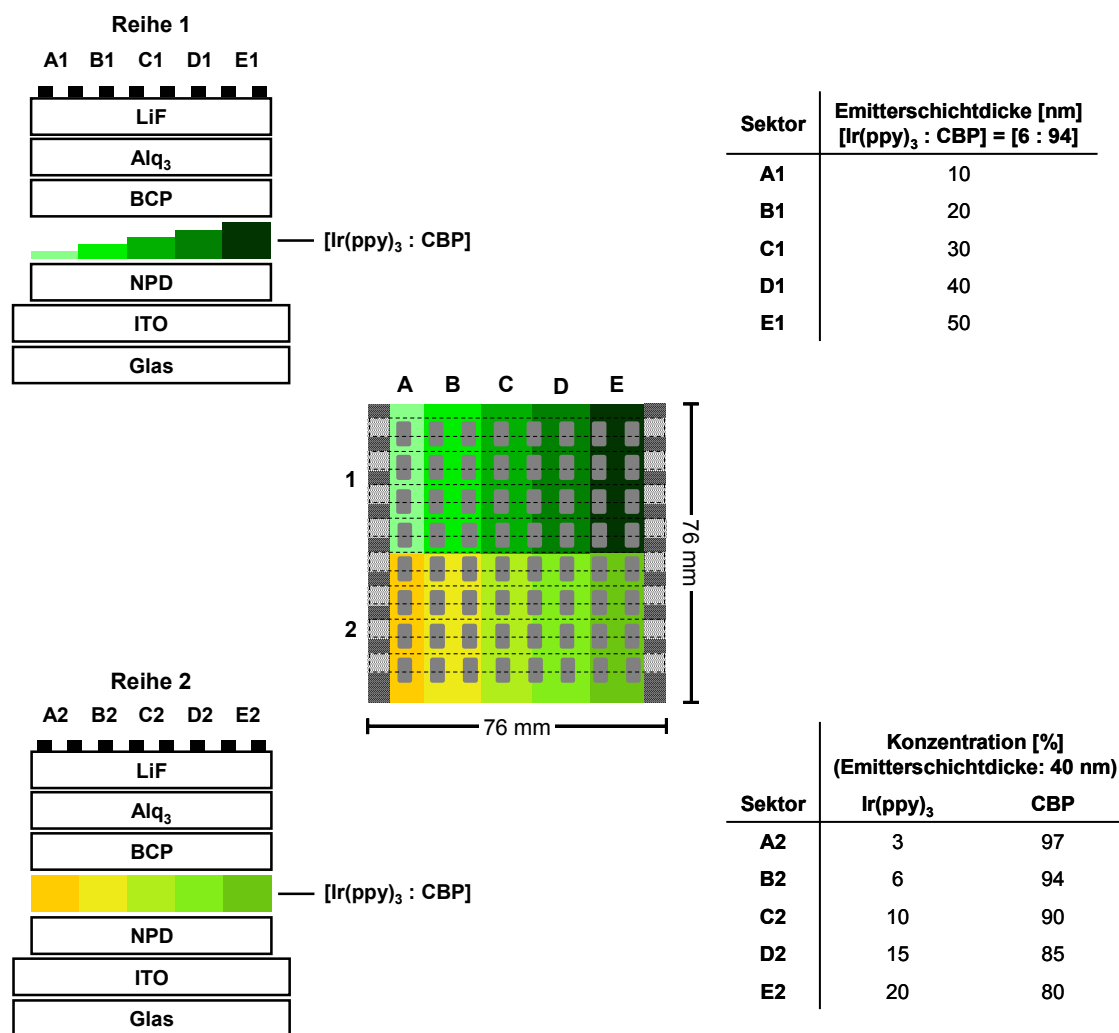


Abbildung 3.49: Schemazeichnung einer kombinatorischen Sektorenbibliothek, wie sie zur Untersuchung des Einflusses eines Fünfstufengradienten der Emitterschichtdicken und von Sektoren mit unterschiedlichen Gast/Matrix-Zusammensetzung eingesetzt wurde. Die Zeichnungen links oben und unten zeigen die Schichtabfolge in der kombinatorischen Sektorenbibliothek. Die Abbildung gibt nur den Aufbau, nicht das Verhältnis der Schichtdicken zueinander wieder.

Links oben sind die Sektoren der **Reihe 1** von A – E mit dem Fünfstufengradienten der Emitterschicht mit folgendem Aufbau abgebildet,

ITO / 40 nm NPD / 10 - 50 nm [Ir(ppy)₃ (6 %) : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

Das Verhältnis von Matrix und Emmitter beträgt [6:94], dies wurde über Coverdampfen eingestellt und ist für alle Stufen gleich. In den Legenden auf der rechten Seite oben sind die Schichtdicken den Sektoren der **Reihe 1** zugeordnet.

Links unten sind die Sektoren der **Reihe 2** von A – E mit unterschiedlichem Gast/Matrix Verhältnis, welches ebenfalls über Coverdampfen erstellt wurde, abgebildet. Der Aufbau ist wie folgt

ITO / 40 nm NPD / 40 nm [Ir(ppy)₃ : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

Die Emitterschichtdicke ist mit 40 nm für jeden Sektor identisch, das Verhältnis von Matrix und Emmitter wurde wie folgt variiert, [3:97], [6:94], [10:90], [15:85] und [20:80]. Die Legende rechts unten zeigt die Sektorzuordnung zu den unterschiedlichen Gast/Matrix-Verhältnissen der **Reihe 2**.

In der Mitte ist die Draufsicht auf das Substrat mit Skalierung abgebildet.

Diese neue Kontaktierungseinheit für elektrooptische Bauelemente befindet sich in einer Kammer, die sowohl evakuiert als auch mit Inertgas gespült werden kann. Mit diesem Aufbau kann relativ einfach, da auf eine Verkapselung verzichtet werden kann und die Leuchtdioden dennoch geschützt sind, die Lebensdauermessungen von Leuchtdioden bestimmt werden. Bei verschiedenen Versuchen hat sich gezeigt, dass der Betrieb unter Vakuum zu einer schnelleren Degradation der Leuchtdioden führt, als unter Inertgasatmosphäre. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass unter Vakuum die beim Betrieb einer Leuchtdiode entstehende Wärme nur schlecht abgeführt wird und es somit zu einer erhöhten Wärmebelastung der Leuchtdioden kommt¹³⁶.

Die Messungen in **Reihe 1** haben ergeben, dass der Onset abhängig von der Schichtdicke ist (Abbildung 3.50). Je dünner die Emitterschicht desto niedriger ist die Startspannung, was dadurch erklärt werden kann, dass bei dünneren Schichten der Widerstand für den Stromfluss nicht so groß ist, wie bei dickeren Schichten. Bei den dünnen Emitterschichten (10 - 30 nm) ist ein Maximum der Helligkeit relativ schnell erreicht (zwischen 13 und 15 V), bei den dickeren Schichten (40 - 50 nm) wird das Maximum erst bei 17 bzw. 18 V erreicht, allerdings ist die resultierende Helligkeit deutlich größer. Ein Blick auf die Effizienzkurven der Leuchtdioden ergibt ein ähnliches Bild (Abbildung 3.50c), die dünneren Schichten haben einen niedrigeren Onset, die dickeren Schichten die höhere Effizienz.

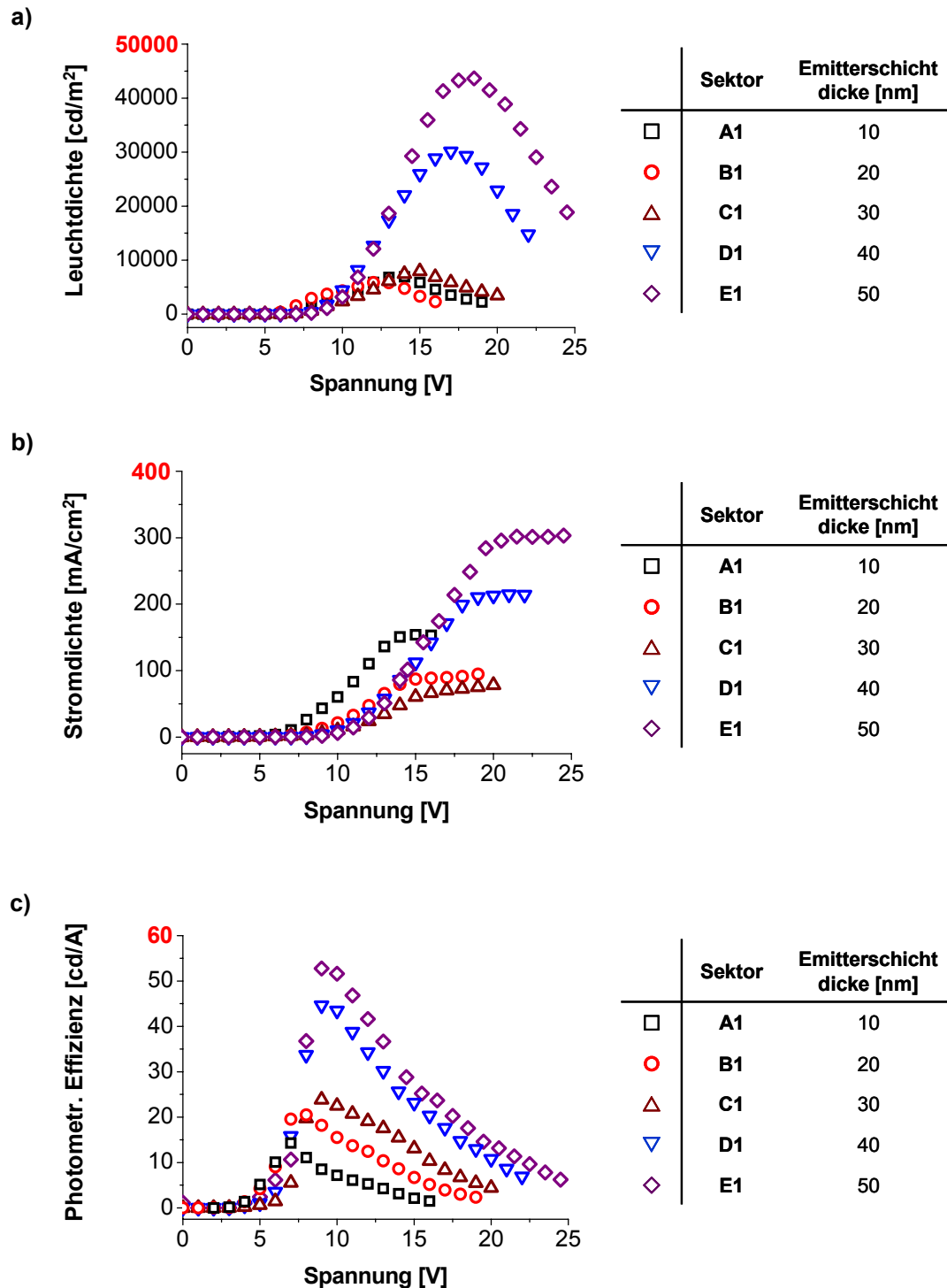


Abbildung 3.50: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren **A1** bis **E1**, zur Untersuchung der Emittiereffizienzen des Fünfstufengradienten der Emitterschicht. Aufgetragen sind die Kurven

- a): Leuchtdichte/Spannungs-,
- b): Stromdichte/Spannungs- und
- c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Es zeigt sich, dass die Leuchtdioden des Sektors **E1** (50 nm) die effizientesten sind.

Da die Leuchtdioden unterschiedlich dick sind und bei dickeren Schichten mehr Spannung nötig ist, aufgrund des größeren Widerstands, um Ladungsträger zu injizieren, wird die Lichtausbeute berechnet, um die Schichtdickenabhängigkeit zu reduzieren (Abbildung 3.51). Die Lichtausbeute (Abbildung 3.51) ist vergleichbar mit der photometrischen Effizienz (Abbildung 3.50c). Der Sektor **E1** beinhaltet die effizienteste Leuchtdiode.

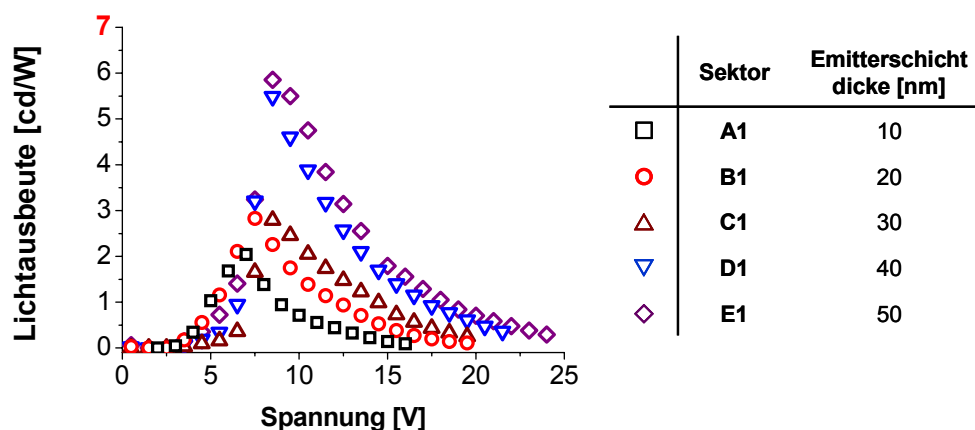


Abbildung 3.51: Lichtausbeuten der Leuchtdioden der Sektoren **A1** bis **E1**, zur Untersuchung der Emittiereffizienzen des Fünfstufigengradienten der Emitterschicht.

ITO / 40 nm NPD / 10-50 nm [CBP : Ir(ppy)₃ (6 %)] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

Es zeigt sich auch hier, dass Leuchtdioden des Sektors **E1** (50 nm) die effizientesten Dioden sind.

Die geringere Helligkeit bei den dünneren Schichten kann darauf zurückgeführt werden, dass Excitonen bevor sie zerfallen in alle Raumrichtungen durch die organische Schicht diffundieren können¹³⁷. Die Diffusionslänge (L) der Excitonen kann in Näherung wie folgt berechnet werden:

$$L = (D\tau)^{1/2} \quad (12)$$

Dabei wird die Diffusionslänge L über die Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten D und der Lebensdauer des Excitons τ berechnet. Aufgrund dieser Diffusion besteht die Möglichkeit, dass Excitonen bei dünneren Schichten auch bis zur Kathode wandern, was zum Quenchen dieser Excitonen führt¹³⁸. Eine andere Möglichkeit die unterschiedlichen Leuchtdichten zu erklären ist, dass die Verweilzeit der Ladungen in den dickeren Emitterschichten größer ist und damit die Wahrscheinlichkeit zu rekombinieren ebenfalls zunimmt bzw. die Schichtdicken der übrigen organischen

Schichten variiert werden müssen, um die Emitterschicht in eine bessere Position für die Rekombination zu schieben.

Betrachtet man die Stromdichte-Kurven, zeigen die Leuchtdioden mit einer Emitterschichtdicke von 10 bis 30 nm (Sektoren **A1** – **C1**) einen Onset bei ca. 5 V, bei den Leuchtdioden mit einer Emitterschichtdicke von 40 und 50 nm (**D1** und **E1**) beginnt erst bei einer Spannung von ca. 7 V Strom zu fließen, dies zeigt, dass die Ladungsinjektion in diesem Fall für die Leuchtdioden mit zunehmender Schichtdicke schwieriger wird. Dies wirkt sich negativ auf die Lebensdauer für Leuchtdioden mit hohen Schichtdicken aus. Wie in Tabelle 3.3 abzulesen ist, erreichen die Leuchtdioden der Sektoren **A1** – **C1** bei geringerer Spannung eine Leuchtdichte von 100 cd/m^2 , so benötigt die Leuchtdiode mit 10 nm Emitterschichtdicke (**A1**) für die Leuchtdichte 100 cd/m^2 eine Spannung von 5,9 V, die Leuchtdiode mit 50 nm Emitterschichtdicke (**D1**) erreicht diese Leuchtdichte erst bei 7,4 V. Bei höheren Leuchtdichten fallen die dünneren Leuchtdioden (**A1** – **C1**) allerdings hinter die Sektoren **D1** und **E1** (40 und 50 nm) zurück, hier benötigt die Leuchtdiode mit 10 nm (**A1**) für 5000 cd/m^2 eine Spannung von 11,4 V, während für die Leuchtdioden mit 50 nm Emitterschichtdicke (**D1**) 10,5 V ausreichen.

Tabelle 3.3: Effizienzen und der entsprechenden Spannungen der Leuchtdioden des Fünfstufengradienten
ITO / 40 nm NPD / 10-50 nm [Ir(ppy)₃ (6 %) : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al
bei den Leuchtdichten 100, 1000 und 5000 cd/m^2 .

Sektor	Schichtdicke [nm]	bei 100 cd/m^2		bei 1000 cd/m^2		bei 5000 cd/m^2	
		Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	10	9,8	5,9	12,6	7,5	6,0	11,4
B1	20	4,3	5,0	15,3	6,6	14,3	10,8
C1	30	5,2	6,9	23,9	8,5	18,9	12,3
D1	40	19,5	7,2	46,6	8,5	42,3	10,2
E1	50	21,8	7,4	52,1	8,9	49,9	10,5

Dieses Experiment hat gezeigt, dass mit der Emitterschichtdicke von 50 nm die optimale Emitterschichtdicke für diesen Aufbau noch nicht überschritten wurde. Es kann allerdings beobachtet werden, dass mit zunehmender Schichtdicke die Startspannung ebenfalls zunimmt und die Leuchtdiode somit bei höherer Spannung betrieben werden muss, was ihre Lebensdauer reduziert.

Die Auswertung des Konzentrationsgradienten zeigt, dass sowohl zu niedrige (ca. 3 %) als auch zu hohe Ir(ppy)₃-Konzentrationen (ca. 20 %) zu vergleichsweise wenig effizienten organischen Leuchtdioden führen (Abbildung 3.52). Bei zu niedriger Konzentration von Ir(ppy)₃ **1** sind zu wenige Emitttermoleküle für einen optimalen Energietransfer der Triplett-Zustände mittels Dextermechanismus vorhanden. Wie aus der Strom/Spannungs-Kurve zu ersehen ist, ist die Stromdichte der Dioden mit 3 %iger Dotierung Sektor **A2** vergleichbar mit den höher dotierten Schichten (**B2** – **D2**), die Leuchtdichte aber viel geringer. Das führt dazu, dass die Dioden mit 3 % Ir(ppy)₃ **1**-Anteil (**A2**) in dieser Versuchsreihe die ineffizientesten Dioden sind. Des Weiteren geht aus der Stromdichte-Kurve hervor, dass die Ladungsinjektion für alle Leuchtdioden in etwa gleich ist. Die Startspannung, um eine Leuchtdichte von 0,1 cd/m² zu erreichen, liegt für die Leuchtdioden mit einem Ir-Komplexanteil von 3 bis 15 % (**A2** – **D2**) zwischen 2,5 und 3 V, nur für einen Komplexanteil von 20 % ist die Startspannung über 3 V (**E2**). Der Ladungstransport dagegen ist stärker konzentrationsabhängig, mit zunehmender Konzentration des Emitttermoleküls muss eine höhere Spannung angelegt werden, um einen Vergleichbaren Ladungstransport zu erzielen. Um zum Beispiel 100 mA/cm² zu erreichen, sind für den Emitteranteil von 3 % (**A2**) 9,1 V notwendig, für einen Emitteranteil von 20 % (**E2**) 12,8 V. Die begründet sich vermutlich darin, dass die Emitttermoleküle auch Fallenzustände bilden und damit bei erhöhter Konzentration auch den Ladungstransport erschweren.

Im Gegensatz zu den Leuchtdioden mit 3 % Emitteranteil, ist das schlechte Abschneiden der Dioden mit einer Emitterkonzentration von ca. 20 % (**E2**) auf Konzentrationsquenching zurückzuführen. Dadurch, dass ein Grossteil der Energie nicht durch Lichtemission, sondern aufgrund strahlungsloser Relaxation der Excitonen abgegeben wird, sind die Effizienzen dieser hochdotierten Dioden vergleichsweise schlecht. Die besten Dioden werden bei einer Dotierung zwischen 6 und 15 % (**B2** – **D2**) erhalten.

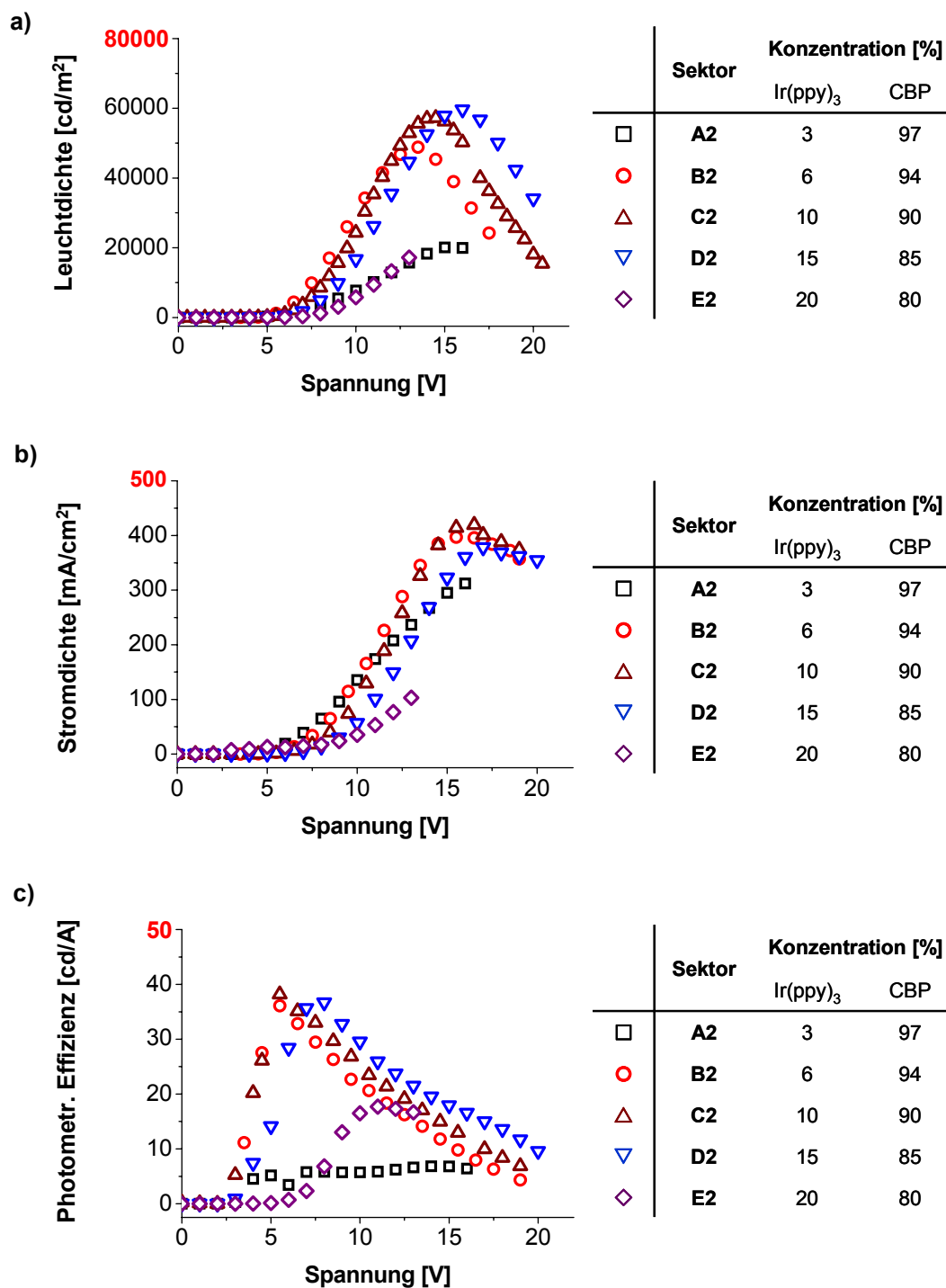


Abbildung 3.52: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren A2 - E2, zur Untersuchung der Emittiereffizienzen bei unterschiedlichen Gast/Matrix-Zusammensetzungen. Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Es zeigt sich, dass die Leuchtdioden der Sektoren B2 bis E2, mit einem Ir(ppy)₃ 1 Anteil von 6, 10 bzw. 15 %, sehr effizient sind und in ihren Charakteristika nahe beieinander liegen.

Die Diode mit einem Emitteranteil von 6 % (**B2**) erreicht bei 100 cd/m² eine Effizienz von 23,9 cd/A und die mit einem 10 % Anteil (**C2**) sogar 28,2 cd/A (Tabelle 3.4). Es zeigt sich in diesem Experiment, dass die Diode mit 10 % Emitteranteil (**C2**) am effizientesten ist, hier wird eine maximale Effizienz von 38,2 cd/A bei 5,5 V erreicht. Damit weichen die Dioden etwas von der Literatur ab, allerdings sind die Unterschiede zu den Dioden mit 6 und 15 % (**B2 – D2**) relativ gering, so dass sich hier für die weiteren Experimente mit Ir(ppy)₃ **1** an die Literaturmarke von 6 % orientiert wurde.

Tabelle 3.4: Zusammenstellung der Effizienzdaten und der zugehörigen Spannungen der Leuchtdioden (**A2 – E2**)
ITO / 40 nm NPD / 40 nm [Ir(ppy)₃ : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al
bei den Leuchtdichten 100, 1000 und 5000 cd/m².

Sektor	Konzentration [%]		bei 100 cd/m ²		bei 1000 cd/m ²		bei 5000 cd/m ²	
	Ir(ppy) ₃	CBP	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A2	3	97	5,5	4,3	4,5	6,2	5,9	8,7
B2	6	94	23,9	4,3	35,8	5,4	32,4	6,6
C2	10	90	28,2	4,7	35,2	5,9	33,4	7,3
D2	15	85	16,6	5,1	33,2	6,5	36,7	8,0
E2	20	80	0,8	6,1	5,7	7,8	16,1	9,7

An diesen Leuchtdioden wurden auch Lebensdauermessungen¹³⁶ am Lehrstuhl Physikalische Chemie II durchgeführt, mit der weiter oben beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Messungen wurden unter Dauerbetrieb der Leuchtdioden durchgeführt. Dabei wurde die maximale Stromdichte auf 1,77 mA/cm² begrenzt, um die Dioden, vor allem die mit den dünneren Emitterschichtdicken, nicht übermäßig zu belasten. Diese qualitativen Messungen haben ergeben, dass die dünneren Dioden bzw. die Dioden mit geringerer Emitterkonzentration bessere Leuchtdichten bei gleicher Stromdichte zeigen, was zu besseren Effizienzen dieser Dioden führt. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die Dioden mit hoher Schichtdicke bzw.

Emitterkonzentration schneller degradieren als jene mit dünnerer Schichtdicke und geringerer Konzentration.

Um die Frage nach der optimalen Schichtdicke für Ir(ppy)_3 **1** endgültig zu klären, wurde ein weiteres kombinatorisches Experiment durchgeführt, in dem Emitterstufen mit Schichtdicken von 40 bis 80 nm und mit dem konstanten Emitteranteil von 6 % aufgedampft wurden (Abbildung 3.53). Der Aufbau der Leuchtdioden blieb ansonsten unverändert mit ITO / 40 nm NPD / 40-80 nm $[\text{Ir(ppy)}_3$ (6 %) : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq_3 / 1 nm LiF / Al.

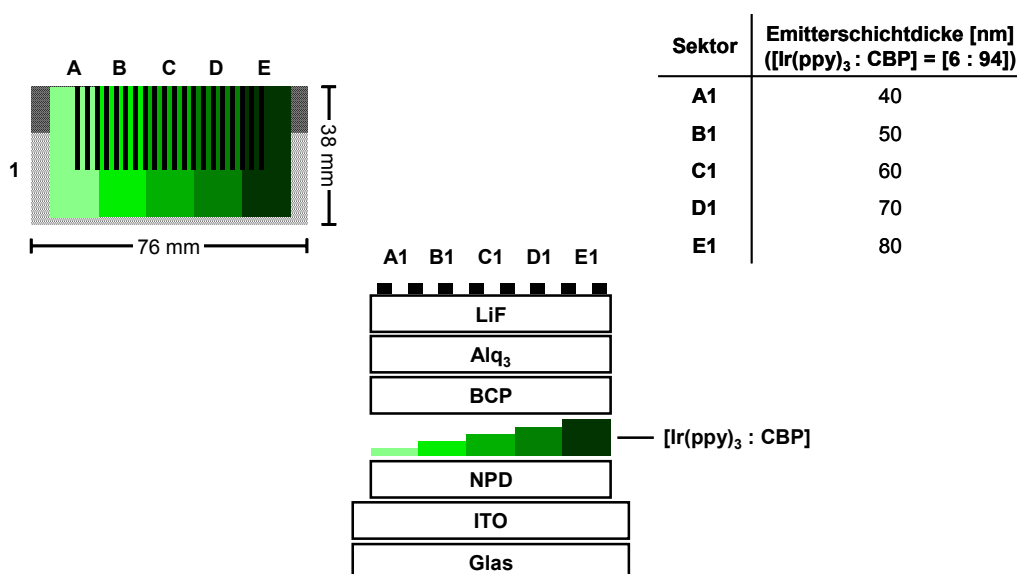


Abbildung 3.53: Schemazeichnung einer kombinatorischen Sektorenbibliothek eines Fünfstufengradienten zur Optimierung der Emitterschichtdicke. Die Zeichnung in der Mitte zeigt die Schichtenabfolge in der Leuchtdiode. Die Abbildung gibt nur den Aufbau, nicht das Verhältnis der Schichtdicken zueinander wieder. Der Leuchtdiodenaufbau ist wie folgt,

ITO / 40 nm NPD / 40-80 nm $[\text{Ir(ppy)}_3$ (6%) : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq_3 / 1 nm LiF / Al.

Dabei wird das Verhältnis Ir(ppy)_3 **1** : CBP **2** über Coverdampfen wie folgt eingestellt: [6:94].

Links ist die Draufsicht auf das Substrat mit Skalierung abgebildet.

In der Legende rechts sind die Schichtdicken den Sektoren zugeordnet.

Der Ablauf des Aufdampfprozesses für den Stufengradienten entspricht dem schon vorher beschriebenen Prozess für Schichtdickenstufen (Kapitel 3.2.1.1) und variiert nur in der angestrebten Schichtdicken.

Die Charakterisierung der Leuchtdioden (Abbildung 3.54) zeigt, dass die besten Leuchtdioden bei den Schichtdicken 40, 50 und 60 nm (Sektor **A1**, **B1** und **C1**) liegen. Die Leuchtdioden mit dickeren Emitterschichten, bei 70 und 80 nm (**D1** und **E1**) zeigen deutlich schlechtere Charakteristika.

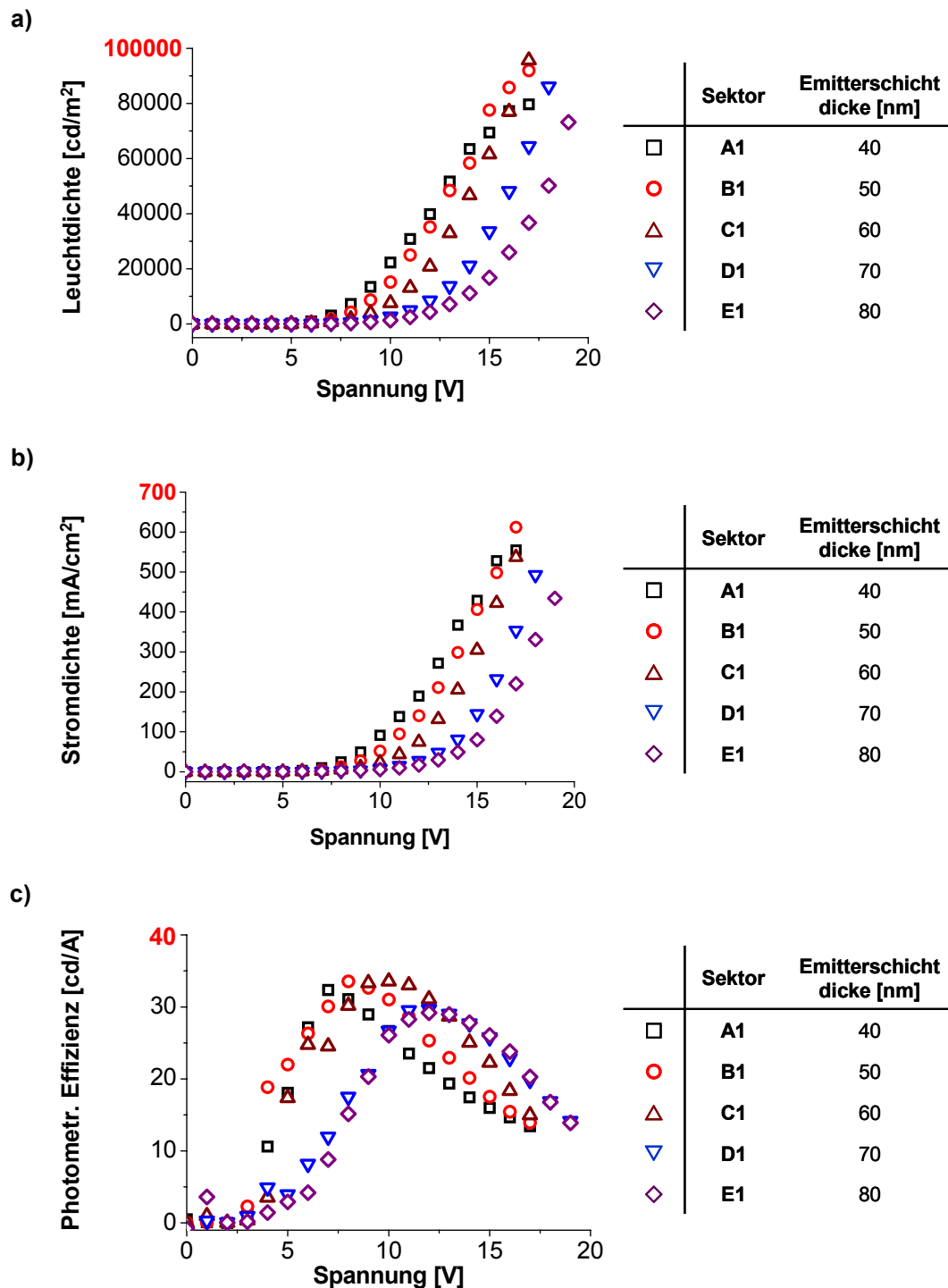


Abbildung 3.54: Charakteristika der Leuchtdioden der kombinatorischen Sektorenbibliothek, mit einem Fünfstufengradienten (A1 – E1) zur Optimierung der Emitterschicht. Aufgetragen sind die Kurven

- a): Leuchtdichte/Spannungs-,
- b): Stromdichte/Spannungs- und
- c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Es zeigt sich, dass die Charakteristika Leuchtdioden der Sektoren A1 bis C1 (40-60 nm) nahe beieinander liegen und für zunehmende Schichtdicken (D1, E1) sich verschlechtern.

Ähnlich wie für die vorangegangene Sektorenbibliothek wird auch hier die Lichtausbeute berechnet (Abbildung 3.55). Dabei zeigt sich relativ deutlich, dass die Diode mit der größten Lichtausbeute in Sektor **B1** mit einer Emitterschichtdicke von 50 nm liegt.

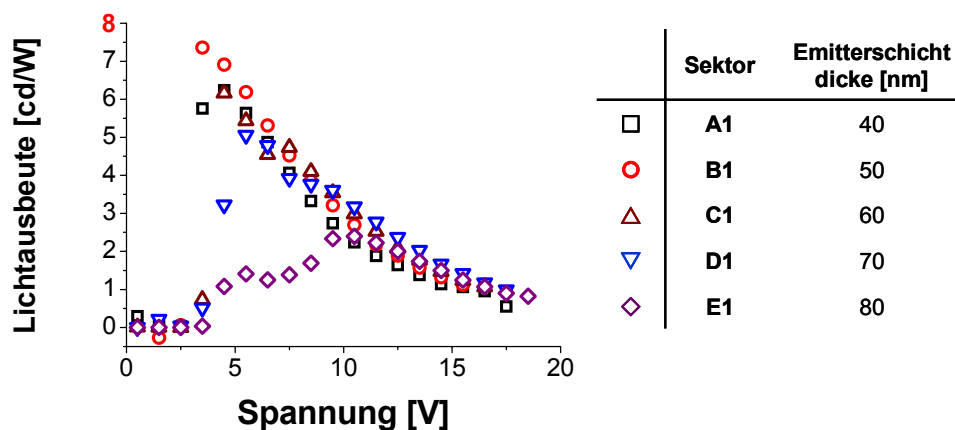


Abbildung 3.55: Die Lichtausbeute-Kurven der Leuchtdioden (**A1 – E1**)
ITO / 40 nm NPD / 40-80 nm [CBP : Ir(ppy)₃ (6%)] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ /
1 nm LiF / Al,
zeigen ein Maximum im Sektor **B1** (50 nm).

Die Messungen der Leuchtdioden (**A1 – E1**) zeigen ein von der Schichtdicke abhängiges Verhalten. Betrachtet man die Leuchtdichte/Spannungs-Kurven (Abbildung 3.54a) zeigt sich, dass die Leuchtdiode mit Emitterschichtdicke von 40 nm (**A1**) früher zu leuchten beginnen, als die Leuchtdioden mit einer höheren Emitterschichtdicke (**B1 – E1**). Allerdings erreichen die Leuchtdioden mit 50 und 60 nm (**B1** und **C1**) eine höhere maximale Leuchtdichte, 96000 bzw. 98000 cd/m² verglichen mit Sektor **A1** mit 84000 cd/m². Die Schichtdicke hat ebenfalls einen Einfluss auf die Stromdichte. Mit zunehmender Schichtdicke ist eine höhere Spannung nötig, um Ladungen in die Leuchtdiode zu injizieren, so erreichen die Leuchtdioden mit einer Emitterschichtdicke von 40 nm (**A1**) die 100 mA/cm² schon bei 10,2 V, während für die Leuchtdioden mit 80 nm Emitterschichtdicke (**E1**) eine Spannung von 15,3 V benötigen.

Bezüglich der Effizienz bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² schneiden die Leuchtdioden mit der Emitterschichtdicke von 60 nm (**C1**) am besten ab (Tabelle 3.5). Sie besitzen bei dieser Leuchtdichte eine Effizienz von 35,5 cd/A. Aber auch die Leuchtdioden aus **A1**, **B1** und **D1** weisen sehr effiziente Leuchtdioden mit Effizienzen von 32 – 35 cd/A auf, während die Leuchtdioden mit einer Emitterschichtdicke von

80 nm (**E1**) bei dieser Leuchtdichte die ineffizienteste Diode mit der vergleichsweise schlechten Effizienz von 22,7 cd/A darstellt.

Tabelle 3.5: Vergleich der Effizienzdaten und der entsprechenden Spannungen der Sektorenbibliothek mit einem Fünfstufengradienten (**A1** – **E1**) zu Optimierung der Emitterschichtdicke. Die Effizienzen werden bei den Leuchtdichten 100, 1000 und 5000 cd/m² gegenübergestellt.

Sektor	Schichtdicke [nm]	bei 100 cd/m ²		bei 1000 cd/m ²		bei 5000 cd/m ²	
		Effizienz	Spannung	Effizienz	Spannung	Effizienz	Spannung
		[cd/A]	[V]	[cd/A]	[V]	[cd/A]	[V]
A1	40	28,8	4,6	31,9	6,1	30,5	7,5
B1	50	32,3	4,8	34,6	6,6	33,4	8,2
C1	60	30,0	5,3	35,5	7,3	33,9	9,3
D1	70	30,4	6,3	32,8	8,7	33,1	11,0
E1	80	9,2	6,8	22,7	9,6	25,3	12,3

In diesem kombinatorischem Experiment hat sich zwar herauskristallisiert, dass bezüglich der Effizienz und der Leuchtdichte die Emitterschichtdicken zwischen 50 bzw. 60 nm (Sektor **B1** und **C1**) optimiert sind. Da aber für diese Ergebnisse relativ hohe Spannungen von 6,6 bzw. 7,3 V bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² angelegt werden müssen, werden bei den folgenden Experimenten die ebenfalls effizienten Schichtdicken von 40 bzw. 50 nm gewählt.

Mit dem vorausgehenden Experiment (Abbildung 3.49) und diesem Experiment (Abbildung 3.53) lies sich zeigen, dass basierend auf einen vorgegebenen Diodenaufbau die Ergebnisse reproduzierbar sind und dass dieser Diodenaufbau mit Hilfe von kombinatorischen Experimenten effektiv überprüft und optimiert werden kann. Es hat sich ferner gezeigt, dass mit Leistungsschwankungen der Dioden von Versuch zu Versuch gerechnet werden muss, so dass nur Dioden aus einem kombinatorischen Experiment untereinander verglichen werden können, bzw. mit Referenzdioden gearbeitet werden muss.

Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten wurden im Folgendem erste kombinatorische Ansätze zur Charakterisierung verschiedener Emitter ausgearbeitet und durchgeführt. Zunächst wurden Ir(ppy)_3 **1**-Komplexe, die auf unterschiedliche Syntheserouten hergestellt wurden, untersucht.

3.2.1.2 Kombinatorische Untersuchung der Emittereffizienzen des Iridiumkomplexes Ir(ppy)_3 hergestellt über verschiedene Synthesewege

Neben kombinatorischen Experimenten, in denen eine Substanz unter unterschiedlichen Bedingungen, wie zum Beispiel verschiedener Schichtdicken, unterschiedlicher Zusammensetzungen und/oder mit unterschiedlichen Bauelementaufbauten aufgedampft werden kann, können auch z.B. verschiedene Emitter oder verschieden synthetisierte Emitter in einer Sektorenbibliothek direkt miteinander verglichen werden, denn für die übrigen Schichten einer Sektorenbibliothek sind die Aufdampfbedingungen identisch.

In den folgenden Experimenten wurden fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium **1** [Ir(ppy)_3] Komplexe miteinander verglichen, die über verschiedene Synthesewege synthetisiert wurden. Die Synthesen wurden in den Labors der BASF ausgeführt. Dabei sollen Iridiumkomplexe, welche aus diesen unterschiedlichen Synthesen gewonnen wurden, mit kommerziell erhältlichen Ir(ppy)_3 verglichen werden. Das Ir(ppy)_3 , welches über IrCl_3 , Silbertrifluoracetat und Phenylpyridin dargestellt wurde, wird in diesem Kapitel als Ir(ppy)_3 **1a** bzw. über Silbersalzmethode synthetisierter Emitter bezeichnet. Das Ir(ppy)_3 , welches über Iridiumacetylacetonat und Phenylpyridin dargestellt wurde, wird im weiteren Verlauf als Ir(ppy)_3 **1b** bzw. über acac-Methode synthetisierter Emitter bezeichnet. Und das kommerziell erhältliche Ir(ppy)_3 wird als Ir(ppy)_3 **1c** bezeichnet.

In kombinatorisch hergestellten Sektorenbibliotheken wird das kommerziell erhältlichen Ir(ppy)_3 **1c** mit dem Ir(ppy)_3 **1a**, hergestellt über die Silbersalz-Methode, bzw. in einem weiteren Experiment wird **1c** mit dem über die acac-Methode

synthetisierte Ir(ppy)_3 **1b** verglichen. Dazu werden die Ir(ppy)_3 -Komplexe aus den jeweiligen Chargen auf ein Substrat aufgedampft. Aufgedampft wird jeweils ein Stufengradient der Emitterschicht, um die Effizienzen der einzelnen Schichtdicken zu untersuchen. Der Aufbau der Leuchtdioden ist dem des vorherigen Versuchs ähnlich, es werden 40 nm NPD / 20-50 nm [Ir(ppy)_3 **1a-c** (6 %) : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq_3 / 1 nm LiF aufgedampft. In Abbildung 3.56 ist die Sektorenbibliothek für den Vergleich der Chargen Ir(ppy)_3 **1c** und **1a** schematisch dargestellt. Der Vergleich zwischen den Chargen Ir(ppy)_3 **1c** und **1b** wird mit einem analogen Experiment durchgeführt. Es wird dafür nur **1a** gegen **1b** ausgetauscht. Für die Aluminiumkontakte wurde wieder die Maske mit den 21 Kontaktstreifen auf jeder Hälfte eingesetzt.

Die Herstellung dieser kombinatorischen Sektorenbibliothek beginnt mit dem Aufdampfen von NPD **4** mit einer konstanten Schichtdicke über der gesamten Substratfläche. Anschließend wird der Vierstufengradient des einen Emitter/Matrix-Systems [Ir(ppy)_3 **1c** : CBP **2**] auf eine Hälfte des Substrats coverdampft. Danach muss die Kammer mit Stickstoff belüftet werden und die zu vergleichende Emittersubstanz [Ir(ppy)_3 **1a**], im zweiten Experiment **1b**, in die Aufdampfkammer eingeschleust werden. Sie wird von der gleichen Quellenposition aus aufgedampft, wie die Substanz Ir(ppy)_3 **1c**. Nach dem Aufdampfen der zweiten Emitter/Matrix-Kombination [Ir(ppy)_3 **1a** : CBP **2**] muss wieder mit Stickstoff belüftet werden, um die verwendeten Substanzen zu entfernen und den Lochblocker (BCP **5**), den Elektronenleiter (Alq_3 **6**), Lithiumfluorid (LiF) und Aluminium (Al) einzuschleusen. Danach wird die Kammer erneut evakuiert und die Leuchtdioden fertig gestellt. Verglichen werden nur die Leuchtdioden eines Substrates, da diese unter identischen Bedingungen hergestellt wurden.

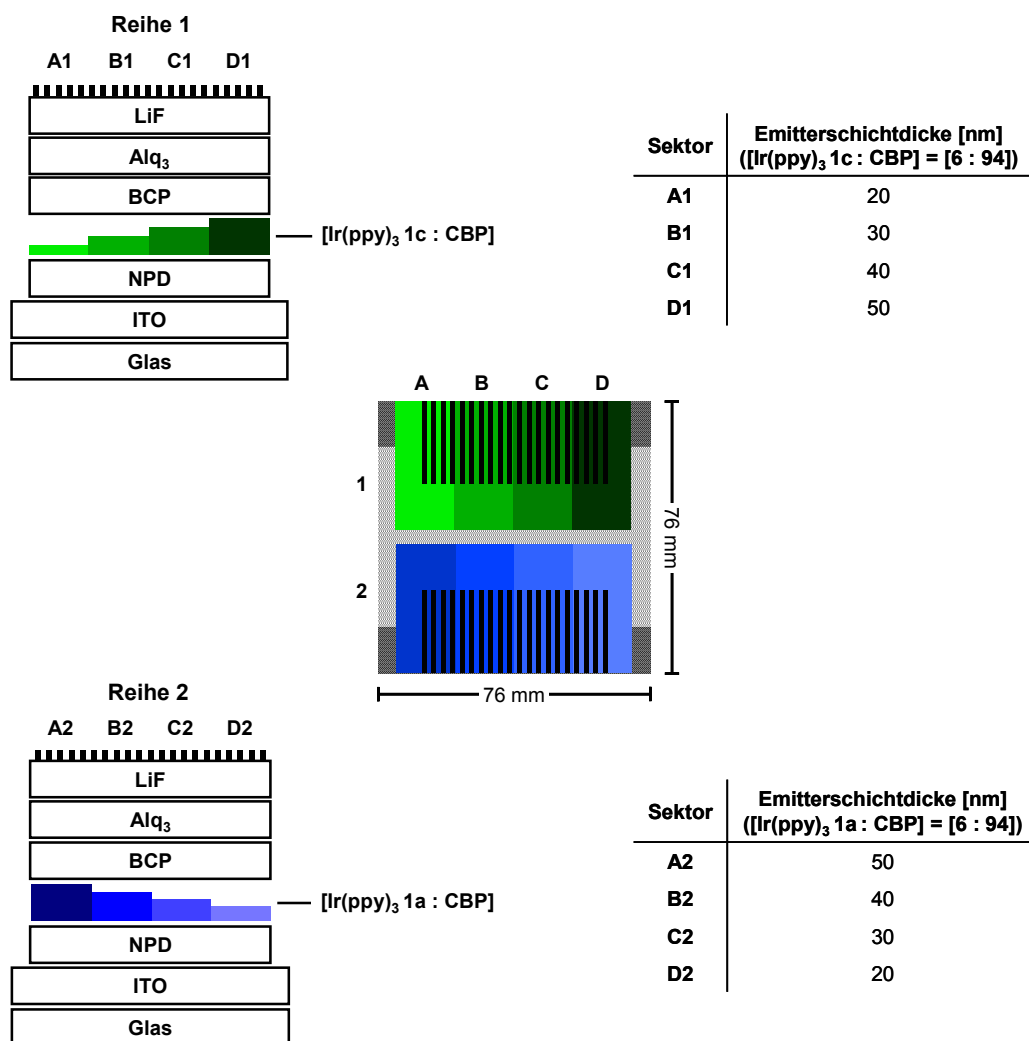


Abbildung 3.56: Schemazeichnung der kombinatorischen Sektorenbibliothek, wie sie zum Vergleich von Ir(ppy)₃ **1c** und Ir(ppy)₃ **1a** eingesetzt wurde. Die Zeichnungen links zeigen die Schichtabfolge in der kombinatorischen Sektorenbibliothek, ITO / 40 nm NPD / 20-50 nm [Ir(ppy)₃ **1a** u. **c** : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

Als Emittor dient Ir(ppy)₃ aus den Chargen **1a** und **c**. Das Ir(ppy)₃ **1c** wird als Referenz eingesetzt. Das Verhältnis von Matrix und Gast beträgt in diesen Experiment [6:94].

In der Mitte ist die Draufsicht auf das Substrat mit Skalierung abgebildet. In den Legenden auf der rechten Seite sind die Schichtdicken den Sektoren zugeordnet. Der Vergleich zwischen den Chargen **1b** und **c** findet in einem zweiten Experiment auf gleiche Weise statt.

In Abbildung 3.57 sind die Charakteristika der Emittor aus den jeweiligen Syntheserouten dem gekauften Ir(ppy)₃ **1c** gegenübergestellt. Für den Vergleich von Ir(ppy)₃ **1a** und Ir(ppy)₃ **1c** wurden die Sektoren mit A1, A2, B1, B2 usw., für das Experiment mit Ir(ppy)₃ **1b** und Ir(ppy)₃ **1c** mit A1', A2', B1', B2' usw. bezeichnet

Es sind nur die effizientesten Leuchtdioden, die bei den eingesetzten Emittern bei der Emitterschichtdicke von 50 nm (Sektor **D1** bzw. **A2** im Falle des Emitters Ir(ppy)₃ **1a** und **D1'** bzw. **A2'** für den Emitter Ir(ppy)₃ **1b**) gefunden wurden, abgebildet. Die Auftragungen in Abbildung 3.57 zeigen sehr deutlich, dass der direkte Vergleich verschiedener kombinatorischer Experimente nur schwer möglich ist. In den meisten Fällen ist ein Vergleich verschiedener Experimente nur über eine interne Referenz möglich. In diesen Experimenten dient Ir(ppy)₃ **1c** als Referenz.

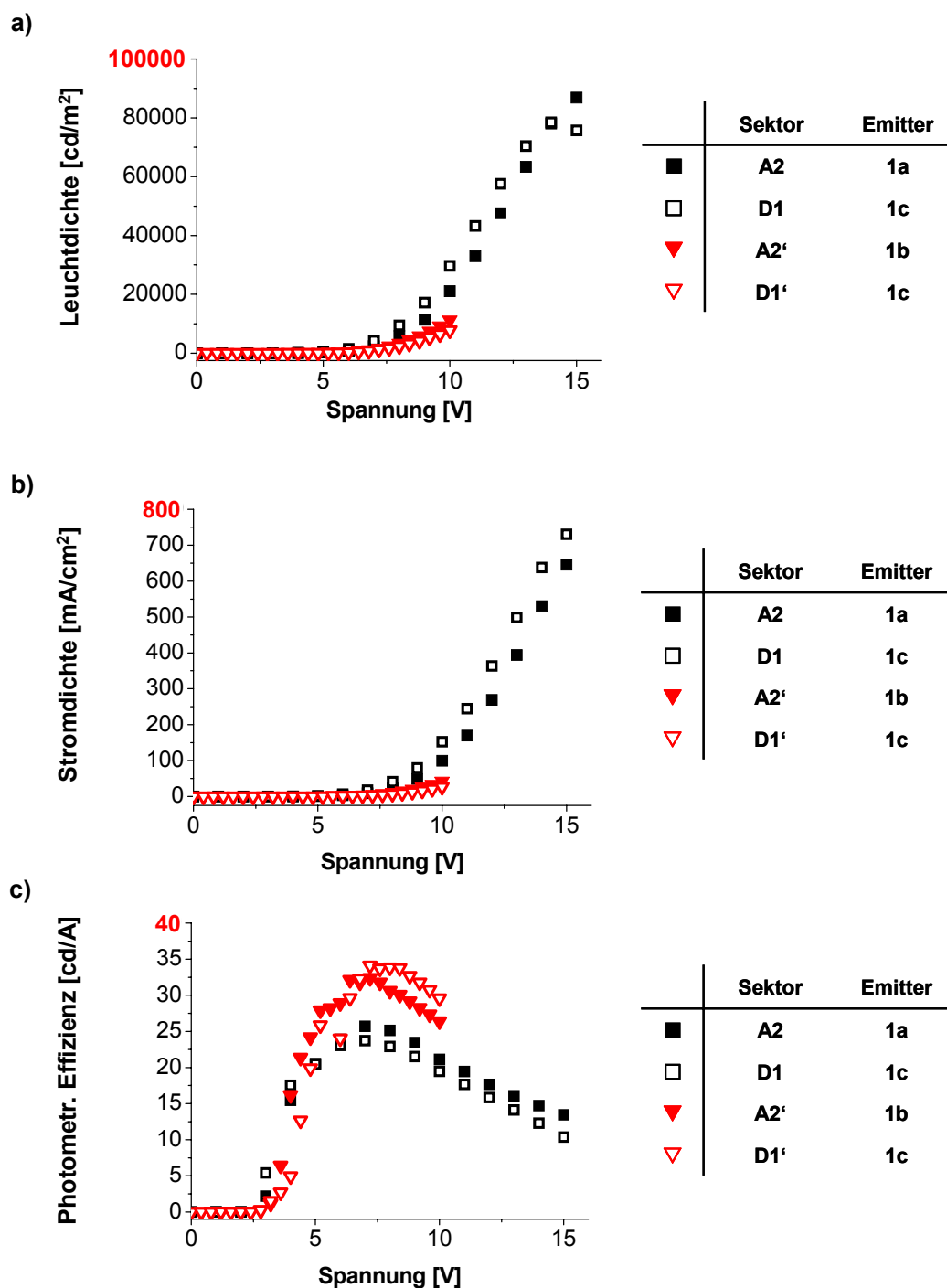


Abbildung 3.57: Charakteristika der Leuchtdioden der kombinatorischen Sektorenbibliothek, die zur Untersuchung der Emittiereffizienzen der unterschiedlich synthetisierten Ir(ppy)_3 -Emitter aufgedampft wurde. Aufgetragen sind die Kurven der effizientesten Schichten (Emitterschichtdicke: 50 nm, Sektor **D1** bzw. **A2**).

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven

der neuen Syntheserouten (■ Ir(ppy)_3 **1a** Sektor **A2** und ▼ Ir(ppy)_3 **1b** Sektor **A2'** geschlossene Symbole) und des kommerziell erhältlichen Ir(ppy)_3 **1c** Sektoren **D1** und **D1'** (□ bzw. ▽ offene Symbole).

Eine Gegenüberstellung von Ir(ppy)_3 **1a** und **1c** bzw. von **1b** und **1c** zeigt, dass die Charakteristika in jedem Experiment sehr nahe beieinander liegen (Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7). Wird repräsentativ die Emitterschichtdicke von 30 nm betrachtet, so beträgt die Effizienz von Ir(ppy)_3 **1a** 20 cd/A (Sektor **C2**) bei einer Leuchtdichte 1000 cd/m^2 und von Ir(ppy)_3 **1c** (Sektor **B1**) 18 cd/A bzw. von Ir(ppy)_3 **1b** 27 cd/A (**C2'**) und von Ir(ppy)_3 **1c** 28 cd/A (**B1'**), so dass sich die Tendenz, dass das Ir(ppy)_3 **1a** aus der Silbersalz-Methode etwas effizienter als das Ir(ppy)_3 **1b** aus der acac-Methode bezogen auf die Referenz Ir(ppy)_3 **1c**, erkennen lässt. Ebenso sind die Effizienzen für Ir(ppy)_3 **1a** bei 100, 1000 und 5000 cd/m^2 bei 30 nm mit 18, 20 und 19 cd/A durchgehend etwas höher als die Effizienzen für Ir(ppy)_3 **1c** mit 16, 18 und 17 cd/A (Tabelle 3.6). Während für Ir(ppy)_3 **1b** der umgekehrte Fall gilt, hier sind bei den gleichen Leuchtdichten und Schichtdicke von 30 nm die Effizienzen mit 26, 27 und 23 cd/A etwas niedriger als die der Referenzdiode mit 28, 28 und 25 cd/A (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.6: Effizienzdaten und angelegte Spannungen der Leuchtdioden mit dem Emitterkomplex Ir(ppy)_3 **1a** hergestellt über die Silbersalz-Methode und dem kommerziell erworbenen Ir(ppy)_3 **1c**. Aufgedampft wurde ein Vierstufengradient der einzelnen Emitter von 20 – 50 nm. Die Effizienzen werden bei den Leuchtdichten 100, 1000 und 5000 cd/m^2 gegenübergestellt.

Sektor	Schichtdicke [nm]	bei 100 cd/m²		bei 1000 cd/m²		bei 5000 cd/m²		
		Effizienz	Spannung	Effizienz	Spannung	Effizienz	Spannung	
		[cd/A]	[V]	[cd/A]	[V]	[cd/A]	[V]	
1a	D2	20	13,7	3,6	15,8	4,6	13,8	5,8
	C2	30	17,8	3,8	20,1	5,0	18,6	6,2
	B2	40	18,8	4,3	23,0	5,7	22,8	7,1
	A2	50	18,0	4,6	24,8	6,3	25,2	7,9
1c	A1	20	14,9	3,6	16,3	4,6	12,9	5,9
	B1	30	16,0	3,8	18,0	5,0	17,0	6,4
	C1	40	15,1	4,1	22,4	5,5	22,0	6,9
	D1	50	18,5	4,1	22,0	5,7	23,6	7,1

Tabelle 3.7: Effizienzdaten und angelegte Spannungen der Leuchtdioden mit dem Emitterskomplex Ir(ppy)_3 **1b** hergestellt über die acac-Methode und dem kommerziell erworbenen Ir(ppy)_3 **1c**. Aufgedampft wurde ein Vierstufengradient der einzelnen Emitter von 20 – 50 nm. Die Effizienzen werden bei den Leuchtdichten 100, 1000 und 5000 cd/m^2 gegenübergestellt.

Sektor	Schichtdicke [nm]	bei 100 cd/m ²		bei 1000 cd/m ²		bei 5000 cd/m ²		
		Effizienz	Spannung	Effizienz	Spannung	Effizienz	Spannung	
		[cd/A]	[V]	[cd/A]	[V]	[cd/A]	[V]	
1b	D2'	20	26,9	4,1	22,9	5,3	18,0	6,8
	C2'	30	26,0	4,4	26,9	5,7	22,5	7,2
	B2'	40	16,6	4,6	27,5	6,1	24,8	7,8
	A2'	50	27,1	5,1	31,5	6,7	29,6	8,6
1c	A1'	20	17,5	4,3	24,2	5,6	14,0	7,4
	B1'	30	28,1	4,6	28,0	6,1	25,2	7,8
	C1'	40	35,8	4,3	32,9	6,7	28,5	8,6
	D1'	50	22,6	4,9	34,0	7,1	31,9	9,1

Die Leuchtdiodencharakteristika aus Abbildung 3.57 und die Effizienzdaten aus der Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7 zeigen, dass die Dioden des Referenzemitters und der entsprechend synthetisierten Emitter Ir(ppy)_3 **1a** bzw. Ir(ppy)_3 **1b** in den einzelnen Experimenten nahezu gleichwertig sind. Die geringen Unterschiede sind nicht weiter verwunderlich, da es sich bei den drei Chargen um die Selbe chemische Verbindung handelt und sehr ähnliche Ergebnisse zu erwarten sind. Die besten Effizienzen wurden bei den Emitterschichtdicken von 40 und 50 nm erzielt. Unterschiede zeigten die verschiedenen Chargen der Emitter jedoch im Hinblick auf den Rückstand in den Quellen. Es sublimiert nur das aus der Silbersalz-Methode gewonnene Ir(ppy)_3 **1a** rückstandsfrei. Bei den übrigen blieben braune bzw. schwarze Rückstände zurück und es bildete sich ein brauner Niederschlag an der Quellenwand. Die Substanzen wurden in diesem Experiment ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Durch das Verdampfen der Substanzen wird zwar eine gewisse Reinigung erreicht, aber Materialien, die in elektrooptischen Bauelementen eingesetzt werden sollen, benötigen einen extrem hohen Reinheitsgrad, was die Charakteristika dieser Leuchtdioden widerspiegeln. Denn der Vergleich der Ir(ppy)_3 -Komplexe **1a-c** zeigt, dass das rückstandsfrei

aufgedampfte Ir(ppy)_3 **1a** im Vergleich zu den etwas verunreinigten Ir(ppy)_3 **1c** höhere Effizienzen, z.B. bei einer Emitterschichtdicke von 40 nm und einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 zeigt Ir(ppy)_3 **1a** eine Effizienz von 19 cd/A und Ir(ppy)_3 **1c** dagegen nur 15 cd/A, aufweist. Ebenso zeigt das nicht vollständig rückstandsfrei sublimierende Ir(ppy)_3 **1c** etwas höhere Effizienzen als das am stärksten verunreinigte Ir(ppy)_3 **1b** (bei 30 nm und 100 cd/m^2 28 cd/A bzw. 26 cd/A).

Diese Experimente zeigen, dass die kombinatorische Vorgehensweise bei der Untersuchung von komplexen Mehrschichtleuchtdioden nicht nur zur Optimierung der Bauelementeffizienz von Vorteil ist, sondern sogar sensitiv gegenüber so geringen Veränderungen, wie das Verwenden von verschiedenen synthetisierten Materialien, ist.

3.2.1.3 Kombinatorische Optimierung der Gast/Matrix-Zusammensetzung der Iridiumkomplexe Ir(ppy)_3 **1a** und DPNIC **10**

Nach den Untersuchungen von Ir(ppy)_3 **1 a-c**, die über unterschiedlichen Syntheserouten hergestellt worden waren und deren Leuchtdiodencharakteristika nahe beieinander liegen, wird nun im dem nachfolgenden Experiment, das Ir(ppy)_3 **1a** aus der Silbersalzmethode als Referenzemitter in einem kombinatorischen Experiment mit einem neuen Iridiumkomplex-Emitter DPNIC **10** herangezogen. Dieser neue Iridiumemitter wurde von der BASF zur Verfügung gestellt. Für den Aufbau der Leuchtdiode wurde die gleiche Schichtabfolge, wie im vorherigen Experiment ITO / NPD / [Emitter : CBP] / BCP / LiF / Al gewählt.

Um die Frage nach der Emissionsfarbe bzw. in wiefern der Emitter in einer Multischichtdiode emittiert zu klären, wurden die einzelnen Substanzen in THF gelöst und Fluoreszenzspektren aufgenommen (Abbildung 3.58). In den Graphiken sind sowohl beide Iridiumkomplexe als auch die übrigen im sichtbaren Bereich fluoreszierenden Substanzen (NPD **4** und Alq_3 **6**) der geplanten Mehrschichtleuchtdiode aufgetragen.

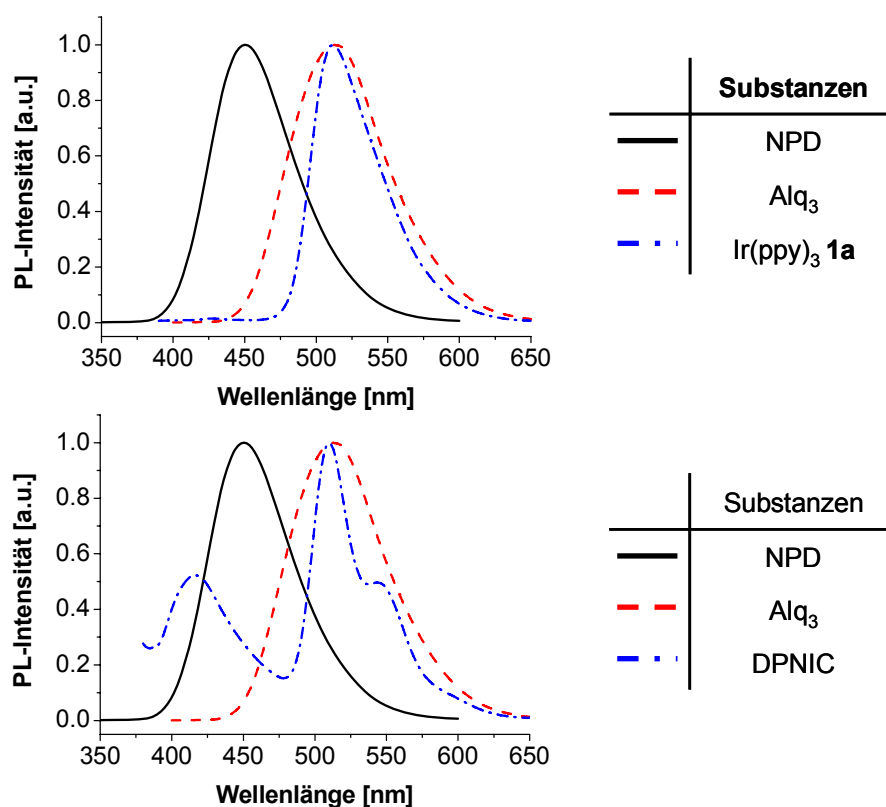


Abbildung 3.58: Normierte Photolumineszenzkurven der fluoreszierenden Substanzen NPD **4**, Alq₃ **6** und Ir(ppy)₃ **1a** (oben) bzw. NPD **4**, Alq₃ **6** und DPNIC **10** (unten), die in der Multischichtleuchtdiode NPD / [Emitter : CBP] / BCP / Alq₃ verwendet werden, gelöst in THF.

In Tabelle 3.8 sind die Maxima der einzelnen Substanzen, eingeschlossen die Substanzen BCP **5** und CBP **2**, aus den Lösungsmittelspektren zusammengestellt.

Tabelle 3.8: Emissionsmaxima der in den Multischichtleuchtdioden ITO / NPD / [Emitter : CBP] / BCP / Alq₃ / LiF / Al verwendeten Substanzen, gelöst in THF.

Substanz	λ_{\max} [nm]
NPD 4	448
Alq ₃ 6	512
Ir(ppy) ₃ 1	510
DPNIC 10	509 543
CBP 2	369
BCP 5	384

Für die Emission im grünen Bereich kommen die beiden Iridiumkomplexe Ir(ppy)₃ **1a** und DPNIC **10** in Frage. Da in den Leuchtdiodenaufbauten für beide Iridiumkomplexe Alq₃ **6** als Elektronenleiter eingesetzt werden soll, kann Alq₃ **6** zur grünen Emission, falls die Dicke der lochblockenden Schicht BCP **5** nicht ausreichend ist, beitragen. Das Spektrum aus Lösung zeigt, dass die Unterscheidung relativ einfach aufgrund der Bandenbreite und -form ist. Das DPNIC **10** hat das interessante Maximum bei 509 nm und ein Nebenmaximum bei 543 nm, wohingegen Alq₃ **6**, zum Vergleich, nur ein Maximum bei 512 nm hat und eine größere Bandenbreite. Das fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium **1a** hat zwar bei einer ähnlichen Wellenlänge wie Alq₃ **6** ein Maximum (510 nm) fällt aber zur kurzwelligen Seite steiler ab. Diese Spektren werden später für die Interpretation der Elektrolumineszenzspektren der Leuchtdioden benötigt.

Im Unterschied zum vorherigen kombinatorischen Experiment werden nun keine Stufen-, sondern die Zusammensetzungsgradienten untersucht. Dazu werden 40 nm NPD / 40 nm [Emitter : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al aufgedampft (Abbildung 3.59). Das Verhältnis von CBP **2** zu Emitter ist dabei [100:0], [95:5], [90:10], [85:15] und [0:100]. Dabei sollen die Sektoren mit 0 und 100 % Emitteranteil als Referenzsektoren dienen, um die Eigenschaften der einzelnen reinen Komponenten untersuchen und diese mit den verschiedenen Zusammensetzungen vergleichen zu können.

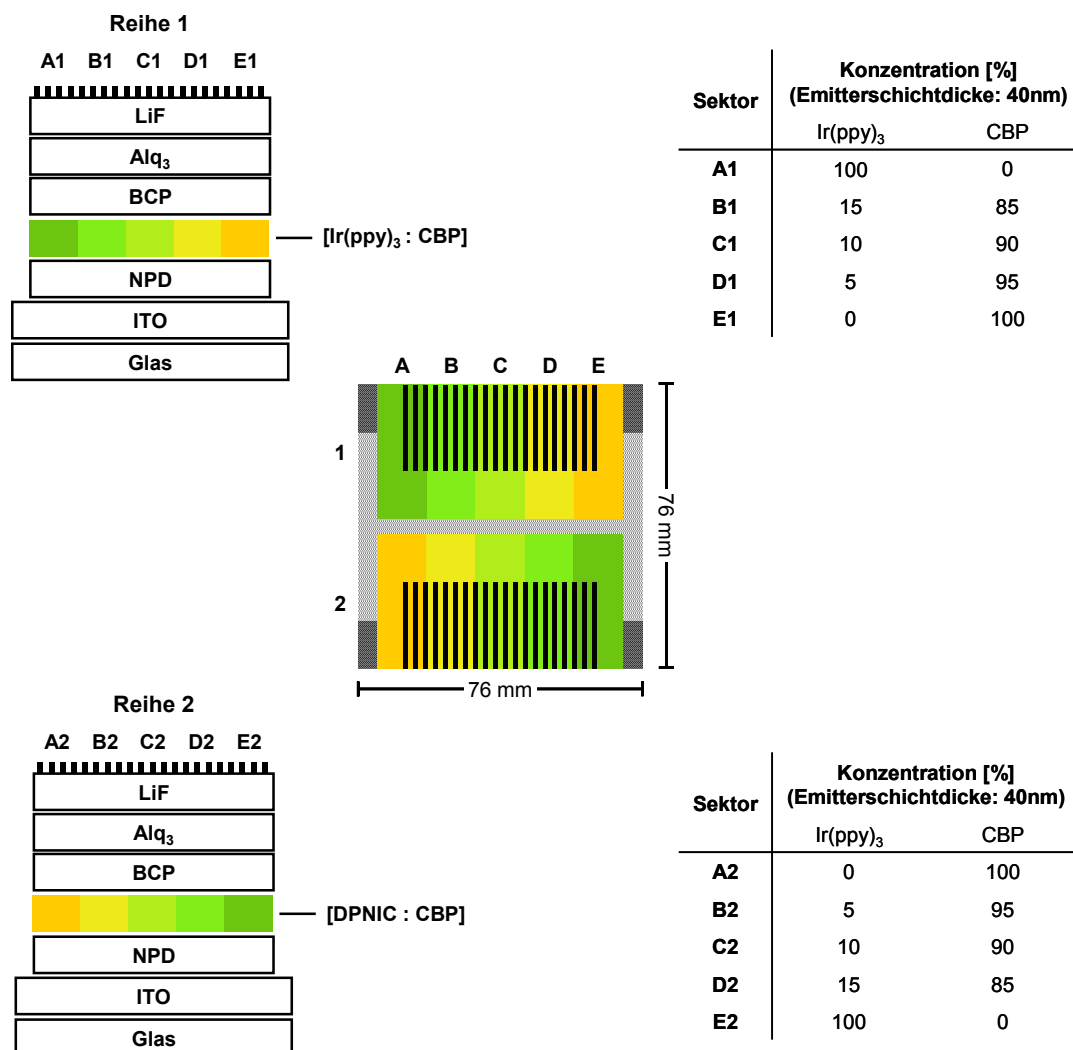


Abbildung 3.59: Links: Schemazeichnung der kombinatorischen Sektorenbibliothek, die zur Untersuchung unterschiedlicher Emittter mittels Konzentrationsgradienten entwickelt wurde.

Rechts: geplanter Leuchtdiodenaufbau,

ITO / 40 nm NPD / 40 nm [Emittter : CBP] / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al,

mit einem Emittteranteil von 0, 5, 10, 15 und 100 %. Die Sektoren, mit jeweils 0 (E1 und A2) und 100 % (A1 und E2) Emittteranteil, dienen als Referenzsektoren.

Die Dioden mit Ir(ppy)₃ **1a** (A1 - E1) dienen als Referenzdioden, um zu sehen, wie gut der Emittter DPNIC **10** (A2 - E2) im Vergleich zu diesem literaturbekannten Emittter abschneidet¹²³. Ein Vergleich der Sektoren mit den reinen Emitttersubstanzen (A1 und E2) zeigen, in wie weit die Matrix die Emission beeinflusst, wie z.B. aggregiert der Emittter, bilden sich Excimere oder leuchtet die Matrix mit. Die Sektoren ohne Emittter (E1 und A2) zeigen an, in wie weit die übrigen Funktionsschichten die Diode beeinflussen, ob die Emission allein aus der

Emitterschicht resultiert oder ob das NPD **4** oder das Alq₃ **6** mitleuchten. Diese Sektoren dienen folglich dazu um herauszufinden, ob die Ladungsrekombination hauptsächlich am Emitttermolekül erfolgt. Die Sektoren mit dem Zusammensetzungsgradienten werden dazu benutzt um herauszufinden, in welchem Konzentrationsbereich der Emitter die besten Eigenschaften, bezüglich Helligkeit, Effizienz und Farbe hat.

Der erste Teil des kombinatorischen Experiments umfasst das Aufdampfen des schon bekannten Emitters Ir(ppy)₃ **1a**. Dieser wurde mit den gleichen Gast/Matrix-Verhältnissen wie DPNIC **10** aufgedampft.

Bei der Charakterisierung der Leuchtdioden mit Ir(ppy)₃ **1a** (Abbildung 3.60), sind die Dioden mit 100 % Iridiumemitteranteil (Sektor **A1**) sofort durchgebrannt. Somit können keine Aussagen über die Leuchteigenschaften von undotierten Ir(ppy)₃ **1a** gemacht werden. Die Leuchtdioden, bei denen der Emitter in CBP **2** mit verschiedenen Konzentrationen eindotiert wurde, zeigen wie erwartet gute Leuchtdiodeneigenschaften, eine hohe Leuchtdichte (bei einem Ir(ppy)₃ **1a** : CBP **2** Verhältnis von [5:95], Sektor **D1**, eine maximale Leuchtdichte von 42000 cd/m² bei 18,5 V) und gute Effizienzen (**D1**, eine maximale Effizienz von 31 cd/A bei 10,5 V). Die Dioden mit einer Metallkomplekonzentration von ca. 5 und 10 % zeigen die besten Eigenschaften während bei zunehmender Emitterkonzentration die Dioden deutlich schlechter werden (z.B. Sektor **B1**, Verhältnis Gast : Matrix = 15 : 85, maximale Leuchtdichte von 19000 cd/m² bei 15,5 V und eine maximale Effizienz von 20 cd/A bei 7,5 V). Ohne den Ir-Komplex leuchtet nur das NPD **4** (Sektor **E1**, maximale Leuchtdichte von 1000 cd/m² bei 15,5 V, und einer maximale Effizienz von 1 cd/A bei 9,5 V).

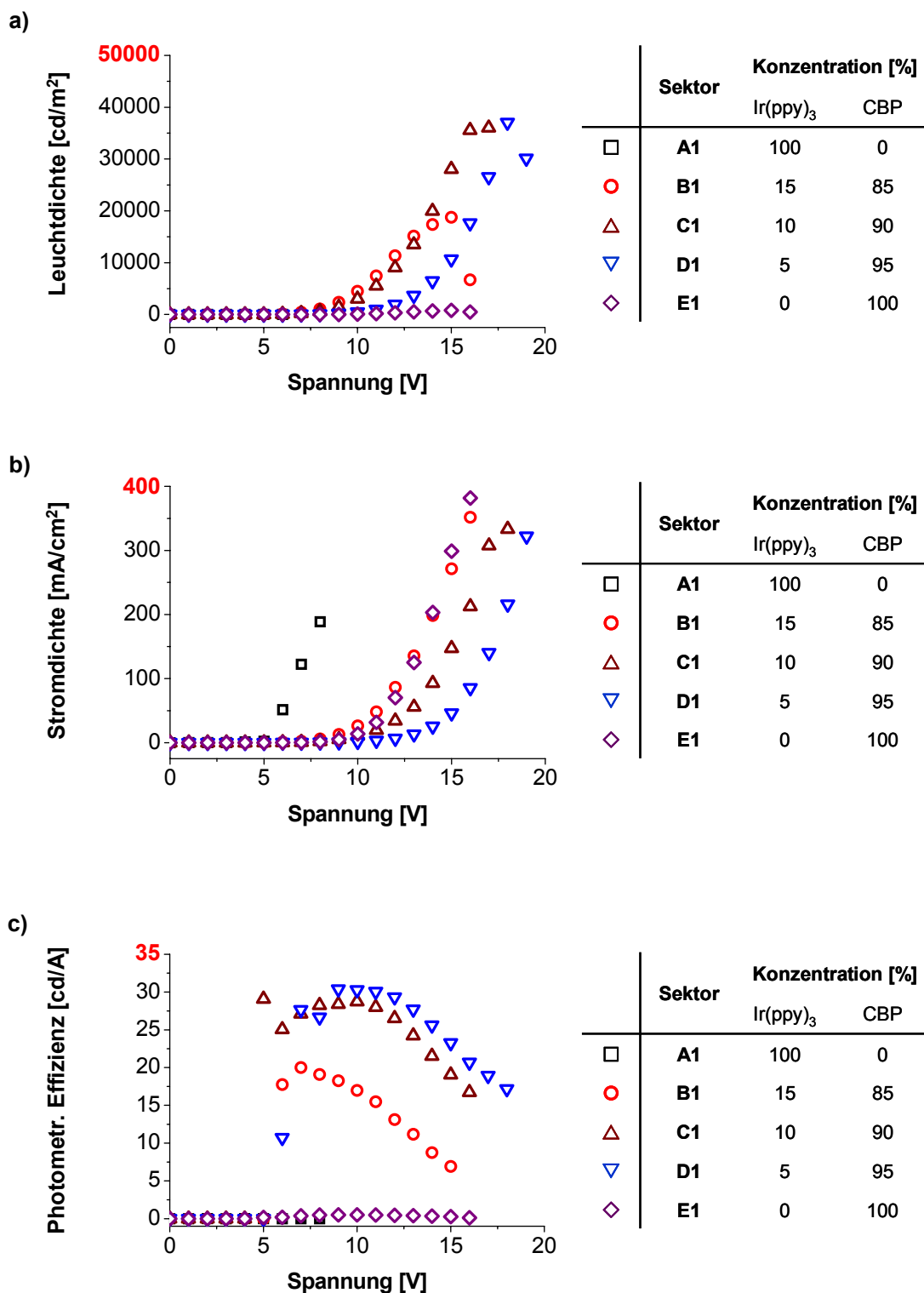


Abbildung 3.60: Charakteristika der Leuchtdioden mit Zusammensetzungsgradienten des Ir(ppy) **1a** Emitters. Aufgetragen sind die Kurven

- a): Leuchtdichte/Spannungs-,
- b): Stromdichte/Spannungs- und
- c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Im Sektor **E1** leuchtet nur das NPD **4**. Es zeigt sich, dass die Leuchtdioden des Sektors **D1** mit einem Ir(ppy)₃ **1a** Anteil von 5 %, die effizientesten Dioden sind.

Der Farbeindruck der Dioden ist für die unterschiedlichen Gast/Matrix-Zusammensetzungen gleich. Sie leuchten alle mit der gleichen grünen Farbe. Nur bei den Dioden, bei denen kein Iridiumkomplex in die Matrix eindotiert wurde, fungiert NPD 4 als Emmitter, diese leuchten somit blau.

Die Elektrolumineszenzspektren zeigen ein ähnliches Bild (siehe Abbildung 3.61 und Tabelle 3.9), die Emissionsmaxima der unterschiedlichen Gast/Matrix-Zusammensetzungen sind nahezu von der Konzentration unabhängig bei ca. 511 nm. Nur bei den Dioden mit 5 % (Sektor **D1**) Emmitterkonzentration kann ein vernachlässigbarer blauer Anteil, da NPD 4 hier mit leuchtet, erkannt werden. Bei 0 % Iridiumkomplexanteil (**E1**) leuchtet, wie schon vorher beobachtet, nur das NPD 4.

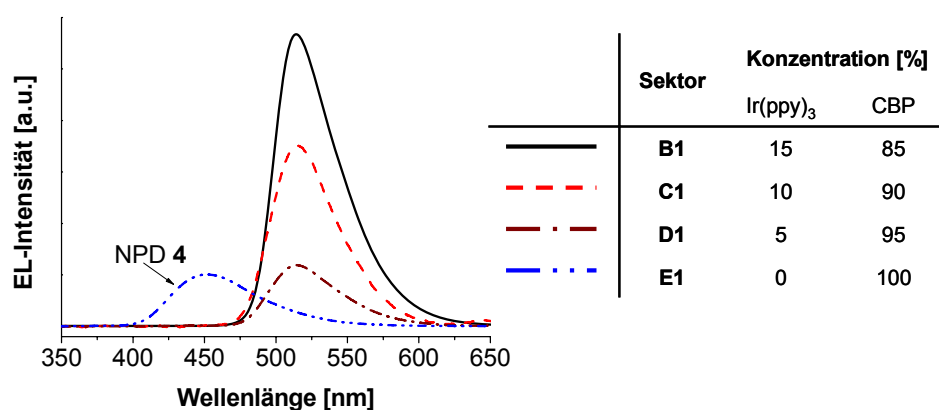


Abbildung 3.61: Elektrolumineszenzspektren der Leuchtdioden mit Zusammensetzungsgradienten des Ir(ppy)₃ **1a**-Emitters. Die Maxima der EL-Spektren der Ir(ppy)₃ **1a**-Dioden sind kaum konzentrationsabhängig. Ohne Ir(ppy)₃ **1a** zeigt sich, wie schon im vorhergehenden Versuch, die blaue Emission von NPD 4. Die Spektren wurden bei einer Spannung von 8 V aufgenommen.

Tabelle 3.9: Maxima aus den Elektrolumineszenzspektren der unterschiedlichen Konzentrationen von Ir(ppy)₃ **1a**.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz λ_{max} [nm]
	Ir(ppy) ₃	CBP	
A1	100	0	-
B1	15	85	514
C1	10	90	512
D1	5	95	510
E1	0	100	453

Im zweiten Teil des Experiments werden die Leuchtdioden mit DPNIC **10** als Emitter charakterisiert. Der Aufbau der Dioden ist identisch dem Diodenaufbau des ersten Teils des Experiments mit Ir(ppy)₃ **1a** als Emitter. Dies wurde realisiert, indem NPD **4**, BCP **5**, Alq₃ **6** und LiF über die gesamte Fläche des Substrates aufgedampft wurden.

Betrachtet man zunächst den Emitter allein, ergibt sich für DPNIC **10** (Abbildung 3.62), dass die Dioden mit 100 % der Emittersubstanz (Sektor **E2**) eine relativ geringe Leuchtdichte besitzen (Sektor **E2**, maximale Leuchtdichte 127 cd/m² bei 14,5 V), was auf Konzentrationsquenching zurückgeführt wird. Die mit der Matrix CBP **2** aufgedampften Dioden zeigen wesentlich höhere Leuchtdichten und eine etwas bessere Stabilität. Am besten sind die Dioden mit nur 5 % (Sektor **B2**) DPNIC **10**-Anteil. Sie zeigen die größte Leuchtdichte und Effizienz (15000 cd/m² bei 15 V und 6 cd/A bei 7 V). Für die Leuchtdioden mit höherer Emitterkonzentration (Sektor **D2**, 15 %) spricht allerdings, dass diese verglichen mit den Dioden mit nur 5 % (**B2**) Emitteranteil bei niedrigerer Spannung zu leuchten beginnen (eine Leuchtdichte von 0,1 cd/m² erreichen die Leuchtdioden des Sektors **D2** bei 3,9 V, die des Sektors **B2** bei 4,5 V). Für die Optimierung von Leuchtdioden mit analogem Aufbau, müssten im Konzentrationsbereich von 1 – 10 % weitere Experimente durchgeführt werden. Bei den Dioden mit 0 % Emitteranteil (Sektor **A2**) leuchtet wiederum das NPD **4** (blau), was mittels Elektrolumineszenz- und Fluoreszenzmessungen überprüft wird.

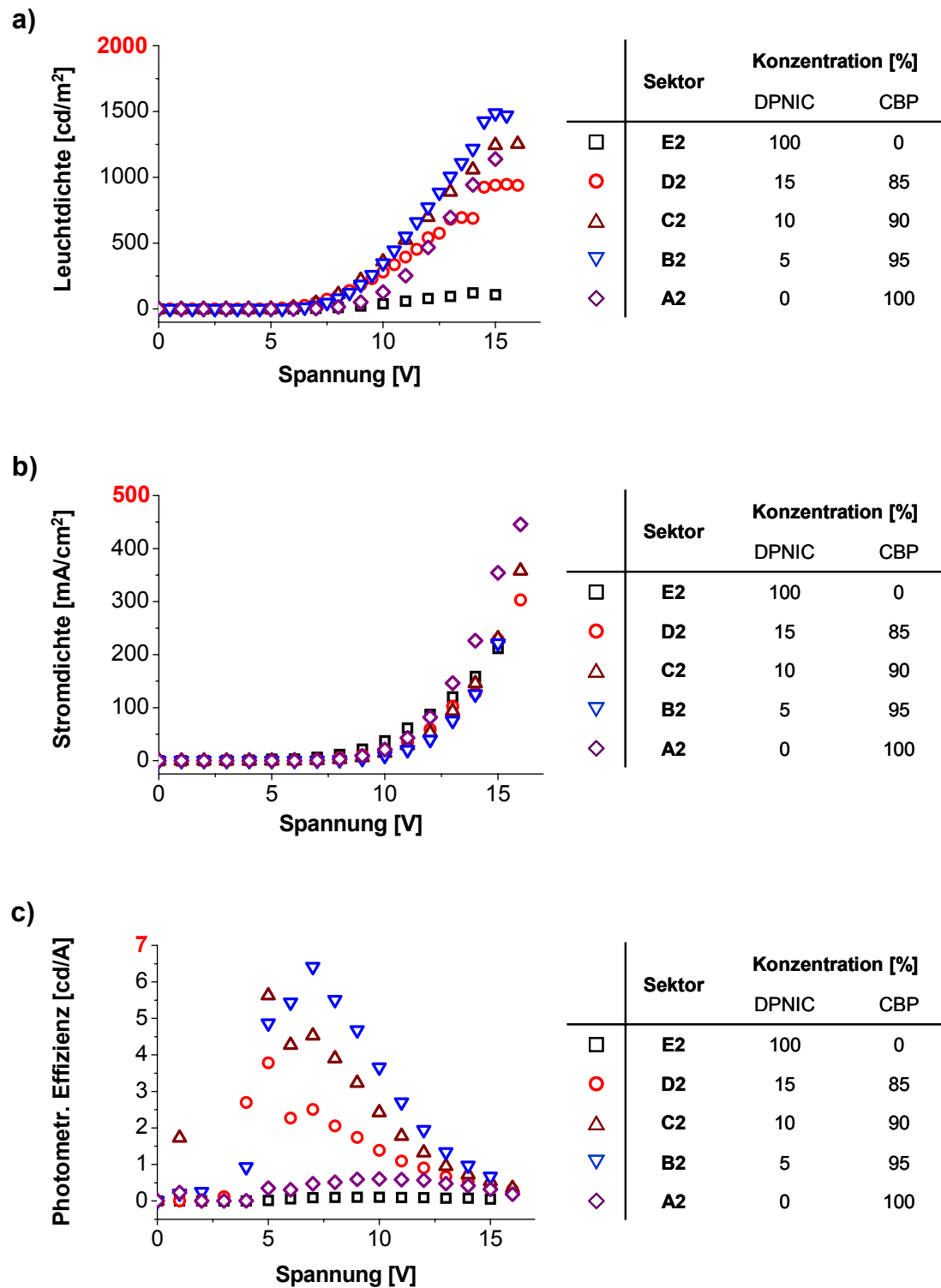


Abbildung 3.62: Charakteristika der Leuchtdioden mit Zusammensetzungsgradienten des DPNIC 10 Emitters. Aufgetragen sind die Kurven

- a): Leuchtdichte/Spannungs-,
- b): Stromdichte/Spannungs- und
- c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Im Sektor **A2** leuchtet nur das NPD 4. Es zeigt sich, dass die Leuchtdioden des Sektors **B2** mit einem DPNIC 10 Anteil von 5 %, die effizientesten Dioden sind.

Unter den Leuchtdioden mit DPNIC **10** lassen sich allein mit dem Auge einzelne Sektoren unterscheiden. So leuchtet der Sektor mit reinem DPNIC **10** (**E2**) rot-braun. In den Sektoren, bei denen DPNIC **10** in CBP **2** eindotiert ist (**B2** - **D2**), leuchten die Dioden mit grüner Farbe, ohne den Ir-Komplex (**A2**) leuchten die Dioden blau.

Beim Vergleich der Elektrolumineszenzspektren (Abbildung 3.63) mit den Lösungsmittelspektren (Abbildung 3.58) erkennt man, dass das EL-Spektrum der Diode mit reinem DPNIC **10** als Emitter (**E2**) Unterschiede zum Lösungsmittelspektrum aufweist.

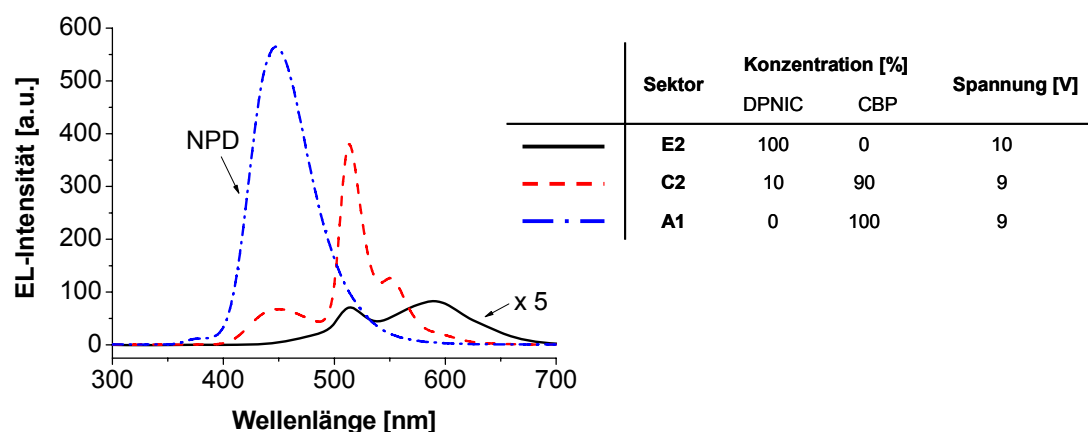


Abbildung 3.63: Elektrolumineszenzspektren der Leuchtdioden mit DPNIC **10** als Emitter in unterschiedlichen Konzentrationen. Die Elektrolumineszenzspektren zeigen, dass beim reinen Emitter im Feststoff eine neue Bande bei 591 nm entsteht. DPNIC **10** eindotiert in CBP **2** emittiert hauptsächlich grünes Licht neben einer geringen Emission im blauen Bereich, bei 449 nm, welche von NPD **4** herrührt.

Das Elektrolumineszenzspektrum des reinen Emitters im Feststoff (Abbildung 3.63, **E2**) zeigt eine neue Bande mit λ_{max} bei ca. 591 nm. Das Maximum des Spektrums, in dem DPNIC **10** in THF gelöst war, wird ebenfalls bei 516 nm detektiert. Dies deutet daraufhin, dass die Moleküle in Substanz Excimere bilden¹³⁹. Denn aufgrund von Aggregation können die Banden bathochrom verschoben sein¹⁴⁰. Die Elektrolumineszenzspektren der Dioden bei denen das DPNIC **10** in CBP **2** eindotiert wurde (**B2-D2**), sind den Fluoreszenzspektren vergleichbar (siehe Abbildung 3.63 und Abbildung 3.58), allerdings ist in den Elektrolumineszenzspektren eine zusätzliche Emissionsbande bei ca. 450 nm vorhanden. Diese Bande stammt wahrscheinlich von einer Emission aus der Lochtransportschicht. NPD **4** besitzt ein Emissionsmaximum bei 447 nm.

Vergleicht man die NPD **4**-Emission bei den Dioden mit DPNIC **10** (siehe Abbildung 3.64 und Tabelle 3.10, NPD **4**-Emission bei 447 nm), ist eine Konzentrationsabhängigkeit dieser Emission erkennbar. Bei 100 % **10** (**E2**) ist keine NPD **4**-Emission vorhanden, bei abnehmender DPNIC **10**-Konzentration (**D2-B2**) nimmt diese zu (Abbildung 3.64). Dies deutet darauf hin, dass bei einer Schicht aus 100 % DPNIC **10** keine Elektronen in die Lochtransportschicht gelangen. Daraus lässt sich schließen, dass DPNIC **10** elektronenblockende Eigenschaften besitzt und dass bei einer Diode mit DPNIC **10** in CBP **2**, mit einer zusätzlichen Elektronenblockschicht wahrscheinlich höhere Effizienzen erreichbar sind.

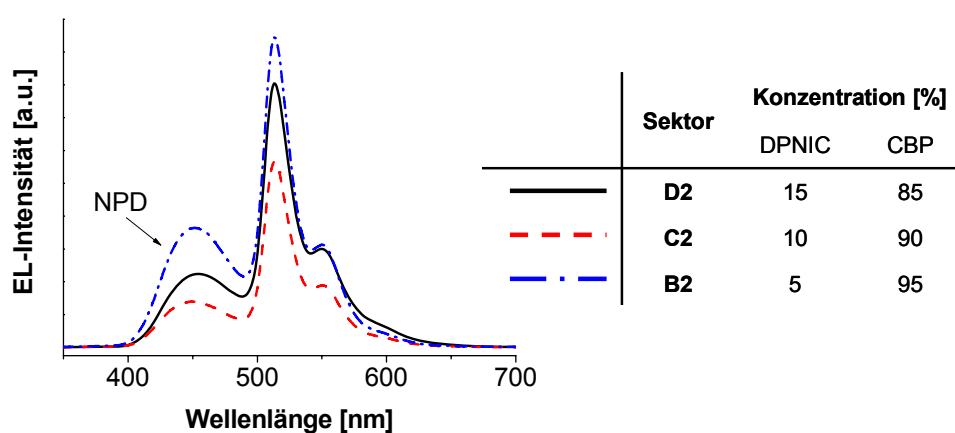


Abbildung 3.64: Elektrolumineszenzspektren der Leuchtdioden mit unterschiedlichen Konzentrationen von DPNIC **10** dotiert in CBP **2**. Es zeigt sich, dass bei abnehmender Konzentration des Iridiumkomplexes, der Anteil der NPD **4**-Emission zunimmt.

Tabelle 3.10: Maxima der Elektrolumineszenzspektren der unterschiedlichen DPNIC **10**-Konzentrationen dotiert in CBP **2**.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz λ_{max} [nm]
	DPNIC	CBP	
E2	100	0	516
			591
			454
D2	15	85	513
			550
			449
C2	10	90	513
			551
			443
B2	5	95	513
			551
			447
A2	0	100	447

Bei einem direkten Vergleich der beiden Emitter schneiden die Dioden mit Ir(ppy)₃ **1a** deutlich effizienter ab (Tabelle 3.11). Für beide Emitter zeigen die Leuchtdioden mit 5 % Emitteranteil eindotiert in CBP **2** (**D1** und **B2**) die besten Charakteristika (Abbildung 3.65). Für die Leuchtdioden mit Ir(ppy)₃ **1a** (**D1**) liegt die Effizienz mit 28 cd/A bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² aber deutlich über der Effizienz der Leuchtdioden mit DPNIC **10** (**B2**) mit nur 5 cd/A bei 100 cd/m². Auch erreichen die Leuchtdioden mit Ir(ppy)₃ **1a** im Durchschnitt bei geringerer Spannung die Leuchtdichte von 100 cd/m² als die Leuchtdioden mit DPNIC **10**. Im Sektor **C1** erreichen die Leuchtdioden mit Ir(ppy)₃ **1a** 100 cd/m² mit 6 V, im Sektor **C2** wird diese Helligkeit erst mit 8 V mit DPNIC **10** erreicht. Es muss aber berücksichtigt werden, dass der gesamte Aufbau für Ir(ppy)₃ **1a** optimiert und für den Emitter DPNIC **10** einfach übernommen wurde.

Tabelle 3.11: Effizienzen und Spannungen der Leuchtdioden mit den Emitterkomplexen DPNIC **10** und Ir(ppy)₃ **1a** bei einer Leuchtdichte von 100 bzw. 1000 cd/m². Aufgedampft wurden verschiedene Kompositionen von beiden Gast/Matrix-Systemen zwischen 0 und 100 %.

Sektor	Konzentration [%]		bei 100 cd/m ²		bei 1000 cd/m ²	
	Ir(ppy) ₃ 1a	CBP 2	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	100	0	-	-	-	-
B1	15	85	16,8	5,6	19,4	7,9
C1	10	90	26,6	6,3	28,0	8,5
D1	5	95	28,0	8,3	29,7	11,7
E1	0	100	0,5	10,4	-	-
	DPNIC 10	CBP 2				
E2	100	0	0,1	13,6	-	-
D2	15	85	2,1	7,9	0,4	16,8
C2	10	90	4,0	7,8	0,8	13,7
B2	5	95	5,4	8,2	1,3	13,0
A2	0	100	0,6	9,7	0,4	14,3

Da die Dioden alle unter identische Bedingung aufgedampft wurden, ist leicht aus den nahezu gleichen Werten der NPD **4**-Dioden aus Sektor **E1** und **A2** mit den Effizienzen von ca. 0,5 cd/A bei 10 V und einer Leuchtdichte von 100 cd/m² erkennbar. In Abbildung 3.65 werden die besten Leuchtdioden der beiden Emitter direkt miteinander verglichen. Beide zeigen die jeweils besten Charakteristika bei einem Gast/Matrix-Verhältnis von [5:95] (**D1** und **B2**). Wie weiter vorne schon erwähnt, schneiden die Leuchtdioden mit Ir(ppy)₃ **1a** als Emitterkomplex mit einer maximalen Leuchtdichte von 42000 cd/m² bei 18,5 V und einer maximalen Effizienz von 31 cd/A bei 10,5 V effizienter ab, als die Leuchtdioden mit DPNIC **10** als Emittersubstanz mit einer maximalen Leuchtdichte von 15000 cd/m² bei 15 V und einer maximalen Effizienz von 6 cd/A bei 7 V.

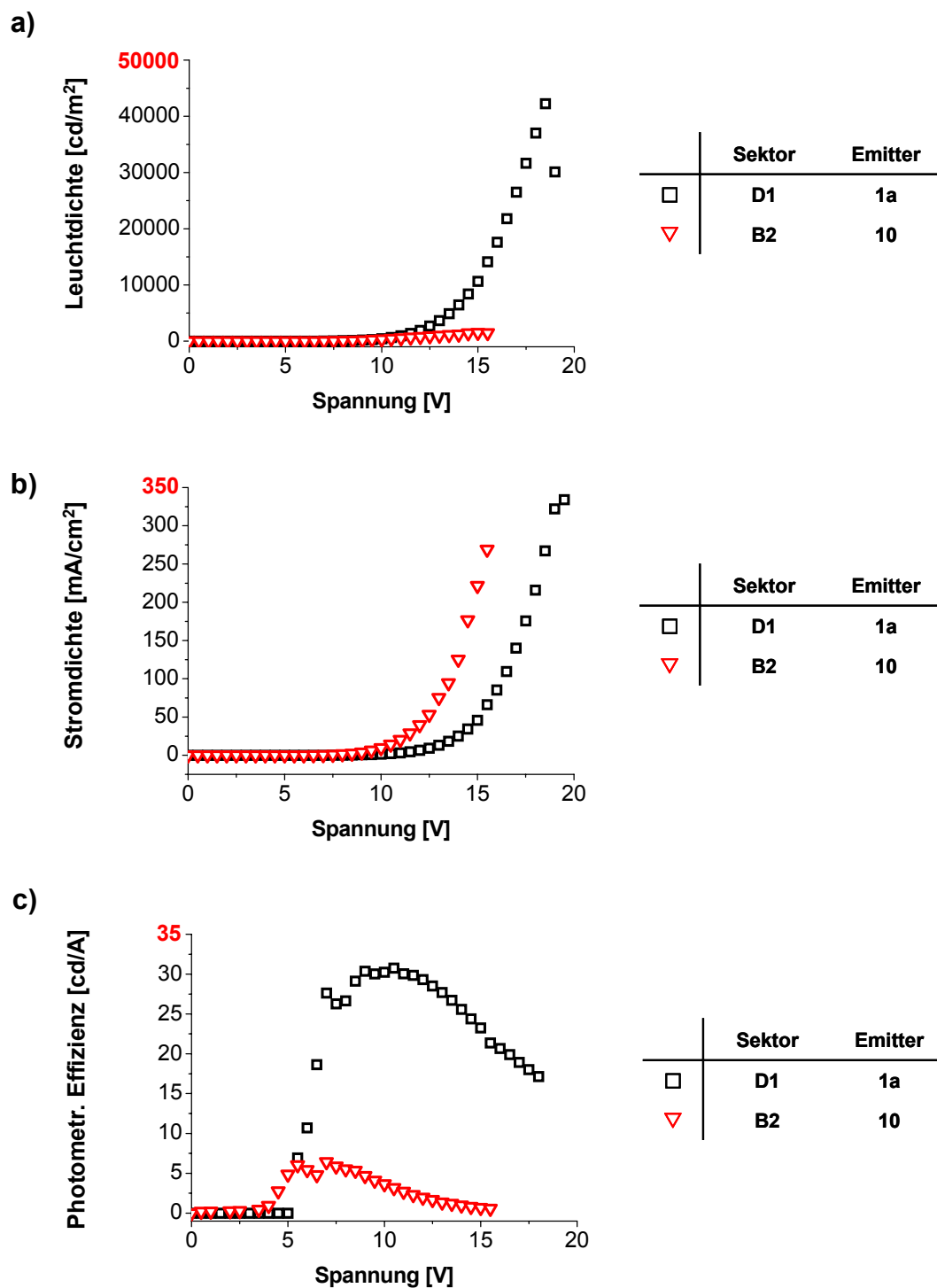
40nm NPd / 40nm [Emitter : CBP] / 6nm BCP / 20nm Alq₃

Abbildung 3.65: Charakteristika der effizientesten Leuchtdioden der Emitter Ir(ppy)₃ **1a** und DPNIC **10**. Aufgetragen ist die effizienteste Zusammensetzung von Gast und Matrix [5:95] von beiden Emittern,

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven der jeweiligen Emitter.

Die Maxima der Elektrolumineszenzspektren liegen bei beiden Substanzen im Bereich von ca. 510 nm (Abbildung 3.66). Die Bande, die die Leuchtdiode mit dem DPNIC **10** Komplex als Emmitter bei ca. 450 nm aufweist, ist, wie schon erwähnt, auf NPD **4** zurückzuführen.

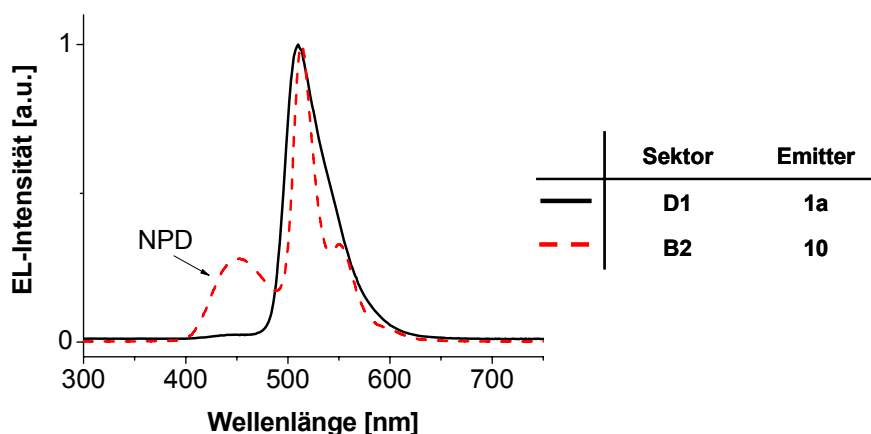


Abbildung 3.66: Normierte Elektrolumineszenzspektren der beiden Dioden mit den Komplexen Ir(ppy)₃ **1a** und DPNIC **10** als Emmitter mit einer Metallkomplexkonzentration in CBP **2** von 5 %. Das Maximum der intensivsten Bande von DPNIC **10** und das Maximum des Ir(ppy)₃ **1a**-Komplexes liegen nahezu übereinander. Wie schon erwähnt, leuchtet bei den DPNIC **10**-Dioden NPD **4** bei 450 nm mit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit diesem Aufbau NPD / [Emmitter : CBP] / BCP / LiF / Al, DPNIC **10** ineffizienter abschneidet als Ir(ppy)₃ **1a**. Es ist aber zu berücksichtigen, dass der eingesetzte Diodenaufbau von M. A. Baldo¹²³ *et al.* für den Ir(ppy)₃ **1**-Komplex optimiert wurde. Für weitere Untersuchungen an DPNIC **10** ist es zuerst nötig, mehr Daten von DPNIC **10** zu sammeln, um z.B. ein passendes Matrixmaterial auswählen zu können, das die Energie optimal auf den Emmitter DPNIC **10** überträgt. Für den Diodenaufbau hat dieses Experiment gezeigt, dass es nötig ist, eine zusätzliche Elektronenblockschicht in den Dioden zu verwenden, um die Rekombination in der Lochtransportschicht zu verhindern. Schließlich werden weitere kombinatorische Experimente zur Optimierung der Schichtenkombination und Schichtdicken benötigt.

Der Schwerpunkt in diesem Kapitel lag auf der Demonstration, dass es mit dieser Anlage möglich ist, angelehnt an Ergebnissen aus der Literatur, effektiv organische Leuchtdioden herzustellen und, was noch viel wichtiger ist, das mittels einer kombinatorischen Sektorenbibliothek in einem Versuch verschiedene Parameter, wie

z.B. Schichtdicke und Konzentration, variiert und die Sektoren miteinander verglichen werden können.

In den ersten Experimenten wurde die Effizienz von grünen Phosphoreszenzleuchtdioden, die mit dieser Anlage hergestellt wurden, untersucht. Dazu wurde ein aus der Literatur bekannter Diodenaufbau¹²³ gewählt. Gleichzeitig wurden die Möglichkeiten zur Erstellung einer kombinatorischen Sektorenbibliothek genutzt und die Emitterschichtdicke optimiert.

Nach erfolgreicher Reproduktion der Literaturergebnisse wurden Experimente mit fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium **1** $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$, das über unterschiedliche Syntheserouten hergestellt wurde, durchgeführt. Wie zu erwarten, waren die Eigenschaften dieser Leuchtdioden sehr ähnlich. Die geringen Unterschiede in den Ergebnissen ließen sich auf die unterschiedlichen Reinheitsgrade der Emittersubstanz zurückführen. In dieser Versuchsreihe hat sich aber gezeigt, dass beim Aufdampfen zwar eine weitere Reinigung der Substanz durch Sublimation erzielt wird (Rückstand in der Quelle), allerdings für optimale Ergebnisse die Substanzen schon vor dem Aufdampfprozess aufgereinigt werden müssen.

Der letzte Versuch in diesem Kapitel, ist ein Vergleich verschiedener Emittersubstanzen in einem kombinatorischen Experiment. Ein Emitter ist wiederum das $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ **1a**, dieser Komplex dient als Referenzsubstanz, mit dem der Emitter DPNIC **10** verglichen wird. Das Experiment mit den beiden Emittlern schließt auch einen kombinatorischen Vergleich mit unterschiedlichen Gast/Matrix-Verhältnissen ein. In diesem Experiment hat sich der $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ **1a**-Komplex als effizienter erwiesen, allerdings muss bei der Betrachtung der Ergebnisse berücksichtigt werden, dass der Diodenaufbau auch für diesen Komplex optimiert wurde und für den anderen Emitter DPNIC **10** einfach übernommen wurde. Für DPNIC **10** hat sich gezeigt, dass für den verwendeten Diodenaufbau eine zusätzliche elektronenblockende Schicht benötigt wird. Um DPNIC **10** im Hinblick auf die Phosphoreszenzemittereigenschaften zu optimieren, sind weitere Experimente mit unterschiedlichen Schichtabfolgen, Schichtdicken nötig und es muss überprüft werden, ob für die eingesetzten Funktionsschichten andere Substanzen mit besser angepassten elektronischen Niveaus gefunden werden können.

3.2.2 Kombinatorische Optimierung der Emitterkonzentrationen und Schichtabfolgen bei roten Singuletemittern

Substanzen die grün emittieren, ob nun als Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzemitter, werden schon hinlänglich in hellen und effizienten Leuchtdioden mit langer Lebensdauer eingesetzt. Ein anderer Bereich, auf dem es noch Entwicklungsbedarf herrscht, sind rote Emitter. Grosse Probleme in diesem Bereich bereitet vor allem die Herstellung von Leuchtdioden, die sowohl im reinen Rot, als auch effizient emittieren.

Die bekanntesten roten Fluoreszenzemitter sind wohl das 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran **9** (DCM) und das 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-[2-(2, 3, 6, 7-tetrahydro-1H, 5H-benzo[*ij*]quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran **11** (DCM2) (Abbildung 3.67), welches schon 1989 von C. W. Tang *et al.*¹⁸ als Gast Material in Alq₃ eingesetzt wurde.

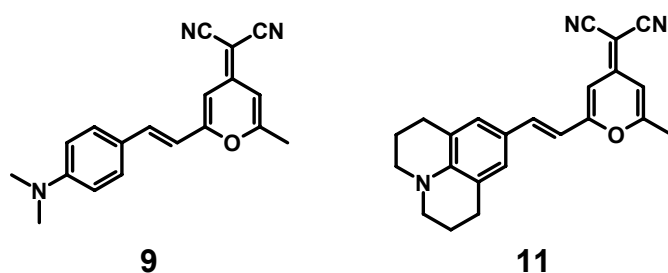


Abbildung 3.67: Strukturformel der roten Fluoreszenzemitter 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran **9** (DCM) und 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-[2-(2, 3, 6, 7-tetrahydro-1H, 5H-benzo[*ij*]quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran **11** (DCM2).

Es hat sich gezeigt, dass DCM **9** und DCM2 **11** nur dann nennenswert rot emittieren, wenn sie in eine Matrix eindotiert werden und dass die Konzentration, in der der Emitter in die Matrix eindotiert wird sehr starken Einfluss auf die Farbe und die Effizienz der Leuchtdiode hat. So hat C. W. Tang berichtet²², dass die effizientesten Leuchtdioden bei einem DCM **9**-Anteil von nur 0,5 % erhalten werden, bei denen aber die Emissionsfarbe ins orange-rot verschoben ist.

Verbessert wurde die Emissionsfarbe durch die Entwicklung von DCM2¹⁴¹ **11**, da aufgrund des Ringschluss am Stickstoffatom und der somit erreichten Versteifung des Moleküls die Emissionsfarbe weiter rot verschoben ist als beim DCM **9**.

Um die Effizienz und die Farbechtheit dieses Molekültyps weiter zu Verbessern wurden viele Anstrengungen unternommen^{142 - 145} alle unter den Voraussetzungen, dass das Emittiermolekül starke Elektronenakzeptor- und Elektronendonorguppen beinhalten soll. Des Weiteren muss ein ausreichend langes konjugiertes System vorhanden sein. Dies alles wird benötigt, um eine reine rote Emission zu erhalten. Im Falle des DCM **9** hat die Dimethylaminogruppe Elektronendonoreigenschaften, die beiden Cyanogruppen Akzeptoreigenschaften und beide Gruppen sind durch ein konjugiertes π -System miteinander verbunden. Eine andere Bedingung, um eine hohe Fluoreszenzintensität zu erhalten, ist, dass das Molekül möglichst steif sein sollte, so dass eine strahlungslose Relaxation durch Molekülschwingungen des angeregten Zustands verhindert wird. Das Molekül sollte sterisch gehindert sein um Aggregation entgegen zu wirken und somit das Konzentrationsquenching so gering wie möglich zu halten. Das Konzentrationsquenching ist allerdings bei Molekülen wie DCM **9** durch die Dipol-Dipol Wechselwirkungen relativ stark ausgeprägt und führt bei höheren Konzentrationen zu einer Reduktion der Effizienz.

Neben den Pyrranderivaten beschäftigt sich dieses Kapitel mit Thiophenverbindungen. Diese Verbindungsklasse zeigt viel versprechende Eigenschaften, die sie für den Einsatz in der Optoelektronik¹⁴⁶ geeignet macht. So werden diese in organischen Leuchtdioden¹⁴⁷, organische Feldeffekttransistoren^{148, 149} und Solarzellen^{150, 151} eingesetzt. Thiophenderivate zeigen eine hohe chemische Stabilität, können farblich angepasst werden, und sind gut verarbeitbar. In den meisten Fällen dienen nieder- und hochmolekulare Thiophene, wegen ihrer hohen Elektronendichte, als Lochleitermaterialien¹⁵². In Leuchtdioden finden sie sowohl als Lochleiter als auch als Emittiermaterialien¹⁵³ Verwendung.

Wegen der ausgeprägten Abhängigkeit von der Konzentration des Emittiermaterials in der Matrix bei roten Singulettemittern, bietet auch hier die kombinatorische Herangehensweise große Vorteile um schnell und effizient Konzentrationsreihen von Gast/Matrix-Systemen zu erstellen und untersuchen zu können.

3.2.2.1 Einfluss der Emitter/Matrix-Zusammensetzung und Schichtabfolge am Beispiel des roten Fluoreszenzemitters 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden auch rote Fluoreszenzemitter untersucht. Zum Einstieg wurde ein schon literaturbekannter Emitter, das 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran **9** (DCM) (Abbildung 3.67), im Hinblick auf die Emitterkonzentration und Schichtabfolge untersucht.

Bei der Kalibrierung wurde die DCM **9** bei dem Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar und der Temperatur von 170 °C aufgedampft. In Substanz zeigt DCM **9** eine schwache tiefroter Fluoreszenz bei ca. 646 nm, während es in Lösung sehr viel intensiver aber orange ca. 580 nm (Abbildung 3.68) leuchtet.

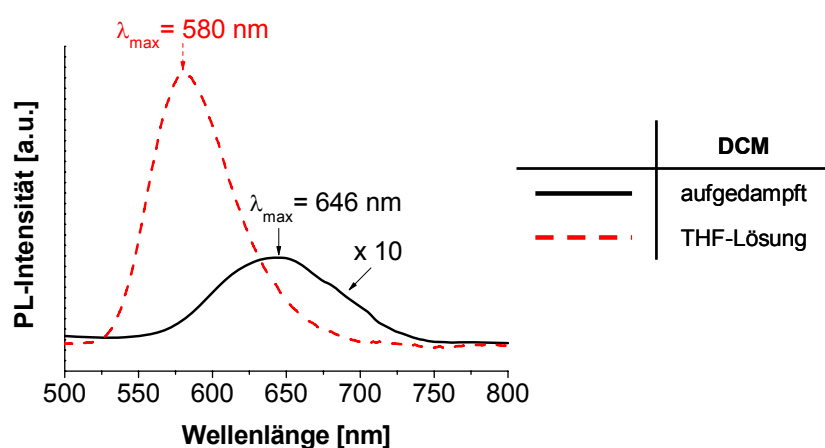


Abbildung 3.68: Photolumineszenzmessungen von DCM **9** bei einer Anregungswellenlänge von 463 nm in THF-Lösung (0,025 Gew.%) und aufgedampft auf einem Objektträger (40 nm).

Die Verschiebung der Emissionsbande von DCM **9** in Lösung von 580 nm zu 646 nm in Substanz in den längerwelligen Bereich kann dadurch interpretiert werden, dass DCM **9** in Substanz möglicherweise aggregiert und die Excitonen auf das niedrigere Energieniveau des aggregierten Zustandes fallen und damit die Emission in den längerwelligen, energieärmeren Bereich verschoben wird. Die geringe Intensität dieser Fluoreszenz lässt sich aufgrund von Konzentrationsquenching erklären.

Nachfolgend soll geklärt werden, ob die zunehmende Rotverschiebung (bathochrome Verschiebung) der Photolumineszenzspektren bei zunehmender DCM **9**-Konzentration tatsächlich auf Aggregation oder auf die Bildung von Excimeren zurückzuführen ist. Dazu wurde eine Konzentrationsreihe von DCM **9** in THF erstellt und deren Absorption und deren Photolumineszenz gemessen. Dabei wurden Konzentrationen von DCM **9** in THF zwischen 10^{-2} und 10^{-7} mol/l bereit.

In Abbildung 3.69 sind die Absorptionsspektren der Konzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-7} mol/l dargestellt. Höhere Konzentrationen konnten aufgrund der starken Absorption nicht mit dem eingesetzten UV/Vis-Spektroskop vermessen werden.

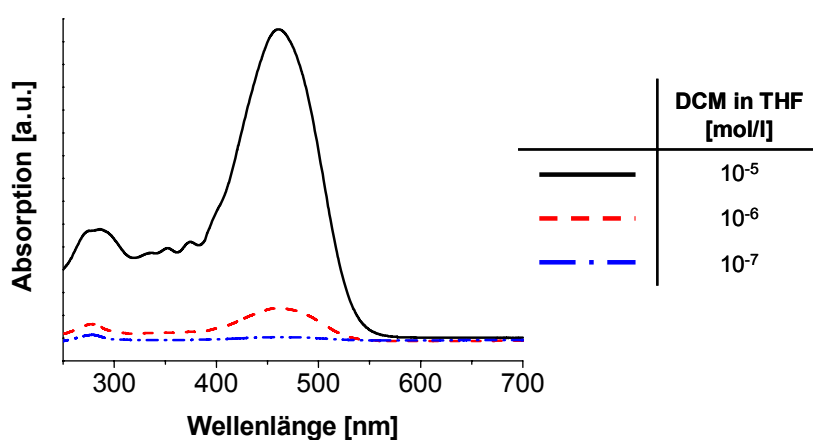


Abbildung 3.69: Absorptionsmessungen verschiedener DCM **9**-Konzentrationen in THF. Das Absorptionsmaximum in Lösung beträgt in allen Fällen 461 nm.

Bei diesen niedrigen Konzentrationen ist keine Abhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Konzentration zu beobachten. Das Absorptionsmaximum liegt in allen Fällen bei 461 nm, so dass mit Hilfe des Absorptionsspektrums kein Aggregationsverhalten im Grundzustand festgestellt werden kann.

In Abbildung 3.70 sind ausgewählte Photolumineszenzspektren aus der Konzentrationsreihe zusammengestellt. Die normierten Photolumineszenzaufnahmen zeigen deutlich, dass mit zunehmender Konzentration des DCMs **9** das Maximum weiter in den roten Wellenlängenbereich verschoben wird.

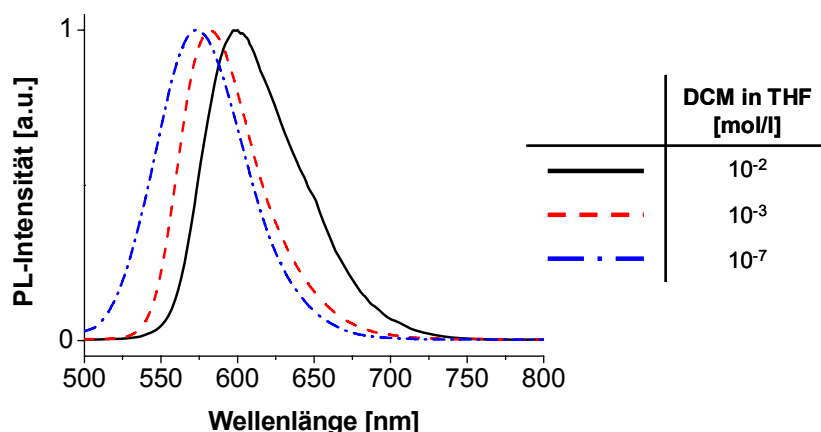


Abbildung 3.70: Normierte Photolumineszenzmessungen verschiedener DCM 9-Konzentrationen in THF. Angeregt wurde mit einer Wellenlänge von 460 nm.

In Tabelle 3.12 ist die Abhängigkeit der Lage des Maximums von der Konzentration dargestellt.

Tabelle 3.12: Abhängigkeit von λ_{\max} der Photolumineszenz von der DCM 9-Konzentrationsreihe von $10^{-2} - 10^{-7}$ mol/l in THF.

Konzentration DCM 9 in THF [mol/l]	Photolumineszenz λ_{\max} [nm]
10^{-2}	600
10^{-3}	581
10^{-4}	576
10^{-5}	573
10^{-6}	575
10^{-7}	574

Bei Konzentrationen von 10^{-4} mol/l und darunter verändert sich das Photolumineszenzmaximum praktisch nicht mehr. Davon ausgehend, kann darauf geschlossen werden, dass die Fluoreszenz mit einem Maximum bei ca. 575 nm von einzel Molekülen stammt. Dies ist auch der Konzentrationsbereich, in dem die Absorptionmessungen durchgeführt wurden (Abbildung 3.69) und auch bei diesen Messungen konnte keine Veränderung festgestellt werden. Bei den Konzentrationen über 10^{-5} mol/l verschiebt sich das Photolumineszenzmaximum mit zunehmender

DCM **9**-Konzentration weiter in den roten Bereich, was auf eine zunehmende Aggregation von DCM **9** schließen lässt. Die zunehmende Aggregation führt zu einer Erniedrigung der Energie des angeregten Zustandes und damit verschiebt sich die Farbe des emittierten Lichts bei der Relaxation eines Excitons bathochrom. Würden sich Excimere (angeregte Dimere) bilden müsste neben der Fluoreszenzbande der Einzelmoleküle eine zusätzliche Bande oder Schulter, zurückzuführen auf die Emission von Excimeren, entstehen. Es wären bei höheren Konzentrationen zwei Banden zu erkennen, eine Bande, die durch die Emission eines Einzelmoleküls entsteht und eine zweite, bathochrom gegenüber der Ersten verschoben, die auf die Anwesenheit von Excimeren zurückzuführen wäre. Mit zunehmender Konzentration würde die Bande der Einzelmoleküle immer kleiner werden und die Excimerenbande an Intensität gewinnen. In diesem Experiment verschiebt sich aber die gesamte Bande mit zunehmender Konzentration bathochrom und es tritt keine zusätzliche Bande auf, so dass hier wohl von einer Aggregation ausgegangen werden muss.

Da DCM **9** in der geplanten Leuchtdiode in Alq₃ **6** eindotiert werden soll, wurde zuerst eine Sektorenbibliothek zur Optimierung der DCM **9**/Alq₃ **6**-Zusammensetzung aufgedampft. Alq₃ **6** ist als Matrix gut geeignet, denn die HOMO- und LUMO-Werte von DCM **9** liegen zwischen den Werten von Alq₃ **6** (Abbildung 3.71), so dass die Voraussetzungen für eine optimalen Energieübertragung gegeben sind. Ein weiterer positiver Aspekt für Alq₃ **6** ist, dass es als Elektronenleiter eingesetzt werden kann. Somit erfüllt Alq₃ **6** zwei Aufgaben in dieser Diode.

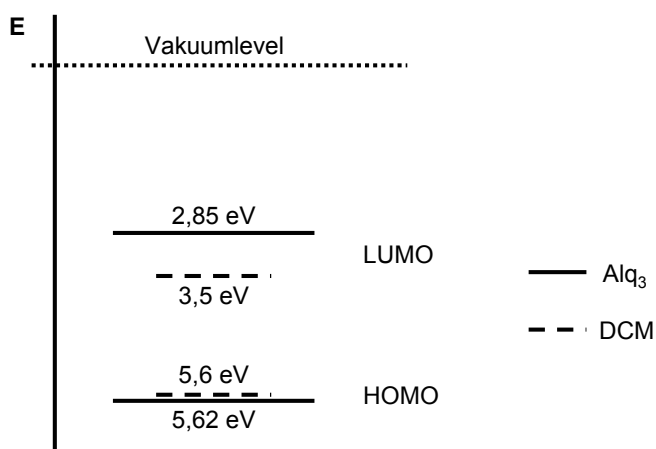


Abbildung 3.71: Energieniveauschema der Substanzen Alq₃ **6** und DCM **9** nach H. Liu et al.¹⁵⁴.

Das Substrat für dieses Experiment ist eine 76 x 76 mm² große Glasscheibe. Diese wird ähnlich gereinigt, wie jene die mit ITO beschichtet sind, nur in diesem Fall wurde auf das Plasmaätzen verzichtet. Für das Aufdampfen der Sektoren mit unterschiedlicher Konzentration wird in die Blende eine Maske (Sektorenmaske) mit 15 x 38 mm² großen Öffnung eingelegt. Es handelt sich hiermit um den gleichen Aufbau wie er schon für die vorherigen Experimente (Kapitel 3.2.1.1), in denen Sektoren mit unterschiedlichen Konzentrationen aufgedampft wurden. Ebenso folgt der Aufdampfprozess dem gleichen Muster. Zuerst wurde mit Hilfe der Sektorenmaske im Sektor **A1** (Abbildung 3.72) 40 nm von DCM **9** aufgedampft. Anschließend wurde die Blende weiterbewegt nach **B1**, bei geschlossenen Blenden an den Quellen wurde das gewünschte Verhältnis von DCM **9** zu Alq₃ **6** von 4:1 eingestellt, nach Erreichen dieses Verhältnisses wurden die Blenden geöffnet und 40 nm mit diesem Verhältnis aufgedampft. So wird weiter verfahren, bis eine Hälfte des Substrates mit fünf Sektoren unterschiedlicher DCM **9**/Alq₃ **6**-Zusammensetzungen bedampft wurde. Danach wird das Substrat, mittels des drehbaren Substrathalters, um 180° gedreht. Nach obigem Schema wird auch **Reihe 2** des Substrates bedampft. Der letzte Sektor **E2** bildet in diesem Fall eine 40 nm dicke Alq₃ **6** als Referenzschicht.

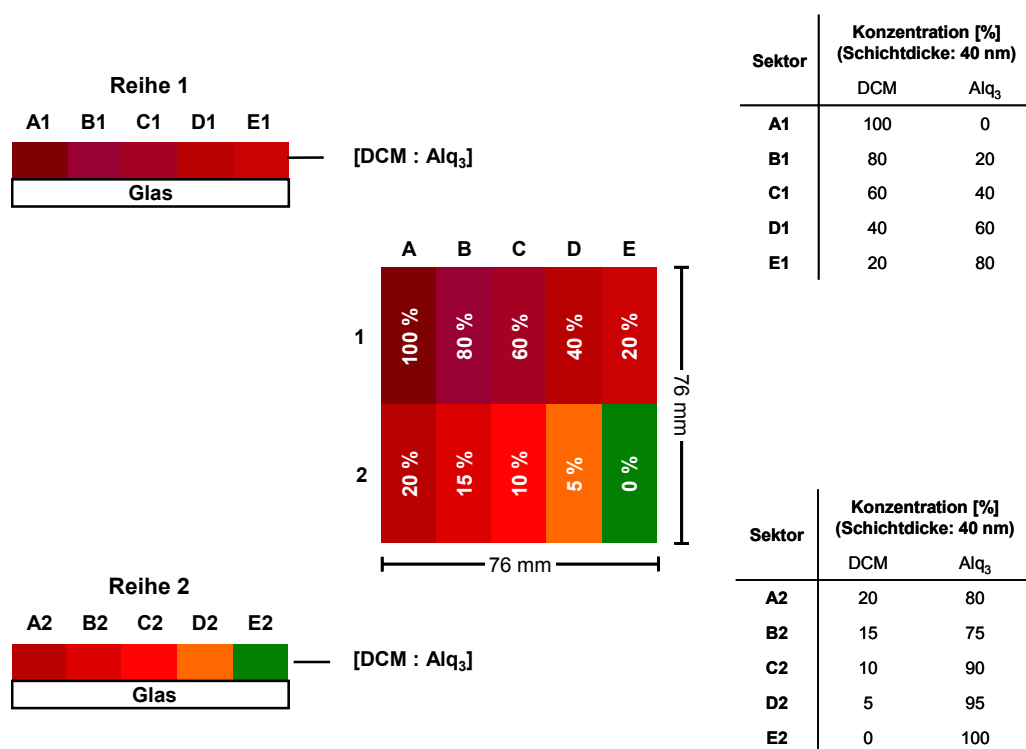


Abbildung 3.72: Kombinatorische Sektorenbibliothek zur Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung von DCM **9** und Alq₃ **6** auf die Photolumineszenz. Dazu werden verschiedene Sektoren mit unterschiedlichem Konzentrationsverhältnis von DCM **9** und Alq₃ **6**, durch Coverdampfen dieser Verbindungen, hergestellt. Alle Sektoren wurde mit einer Schichtdicke von 40 nm aufgedampft. Die Legenden auf der rechten Seite geben die Zusammensetzungen der einzelnen Sektoren wieder.

Nach Fertigstellung der Sektorenbibliothek wird die Vakuumkammer belüftet und von den aufgedampften Sektoren mit dem FLASHScan® 530 die Fluoreszenzspektren aufgenommen (Abbildung 3.73, übersichtshalber sind nur die Photolumineszenzspektren von fünf Sektoren abgebildet). Als Anregungswellenlänge wurde ein Absorptionsmaximum von Alq₃ **6** (390 nm) gewählt. Damit sollte überprüft werden, ob der Energieübertrag von Alq₃ **6** auf DCM **9** erfolgt.

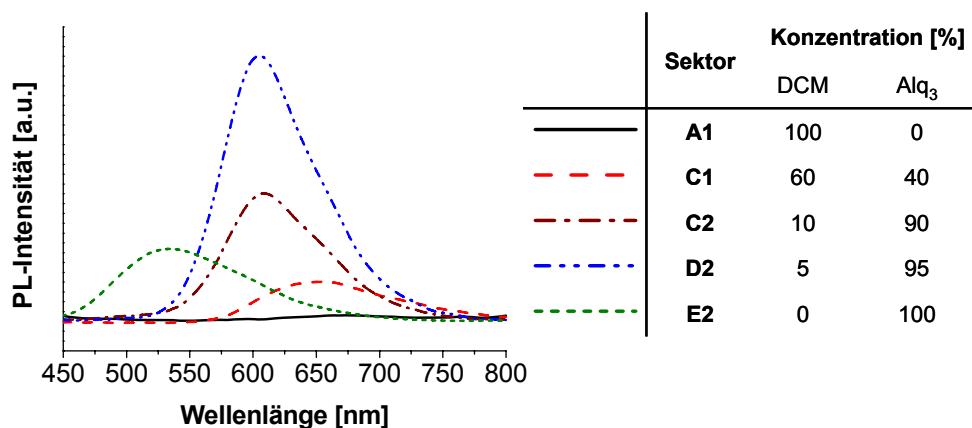


Abbildung 3.73: Photolumineszenzspektren der Sektorenbibliothek bestehend aus coverdampften DCM **9** und Alq₃ **6** in unterschiedlichen Zusammensetzungen (ausgewählte Sektoren) und bei einer Schichtdicke von 40 nm. Die Anregungswellenlänge lag bei 390 nm, was dem Absorptionsmaximum von Alq₃ **6** entspricht. Aufgenommen wurden die Spektren mit FLASHScan®530.

Die Spektren belegen die Beobachtung des Kalibrierungsexperimentes, nämlich, dass die Lage des Maximums der Photolumineszenz und die Intensität stark von der Konzentration des DCMs **9** abhängen (Tabelle 3.13). Sektor **A1** und **B1** mit 80 und 100% DCM **9**-Anteil zeigen nur sehr schwache Fluoreszenz, dafür ist aber das Maximum am weitesten rot verschoben (667 bzw. 674 nm), was, wie durch die erstellten Konzentrationsreihen (Abbildung 3.70), auf die Aggregation der DCM **9** Moleküle zurückzuführen ist. Mit abnehmender DCM **9**-Konzentration verschiebt sich das Emissionsmaximum zu niedrigeren Wellenlängen, es erfolgt eine Abnahme der Aggregatgröße und eine Zunahme der Intensität. Mit einer Konzentration von 5 % DCM **9** in Alq₃ **6** (Sektor **D2**) ist die Fluoreszenz am intensivsten bei einem Bandenmaximum bei 605 nm. Weiterhin zeigt sich, dass ein vollständiger Energieübertrag von Alq₃ **6** auf DCM **9** stattfindet. Es ist bei den mit DCM **9** dotierten Sektoren keine Alq₃ **6**-Emission zu erkennen. Auch bei den niedrigen DCM **9**-Konzentrationen stammt die Fluoreszenz nur von DCM **9**. Allein im Referenzsektor **E2** mit 100 % der Matrix Alq₃ **6** wird das Emissionsmaximum von Alq₃ **6** bei 532 nm detektiert.

Tabelle 3.13: Abhängigkeit von λ_{\max} der Photolumineszenzmessungen von der DCM **9**-Konzentration des Gast/Matrix-Systems bestehend aus DCM **9** und Alq₃ **6** bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm.

Sektor	DCM-Konzentration [%]		Photolumineszenz λ_{\max} [nm]
	DCM	Alq ₃	
A1	100	0	674
B1	80	20	667
C1	60	40	653
D1	40	60	651
E1	20	80	625
A2	20	80	625
B2	15	85	611
C2	10	90	606
D2	5	95	605
E2	0	100	535

Für die Herstellung von organischen Leuchtdioden bedeutet dies, dass man einen Kompromiss zwischen Intensität und emittierter Farbe eingehen muss. Außerdem ist für die Leuchtdiodenherstellung zu beachten, dass Schwankungen in der DCM **9**-Konzentration Auswirkungen auf die Farbe haben, so dass das Verhältnis von Gast und Matrix genau kontrolliert werden muss.

Im nachfolgenden Experiment wurde das Verhältnis von DCM **9** und Alq₃ **6** bezüglich der Photolumineszenzintensität optimiert. Dazu wurde eine Sektorenbibliothek vergleichbar mit der vorhergehenden Bibliothek aufgedampft (Abbildung 3.74). Da die höchste Intensität bei einer DCM **9**-Anteil von etwa 5 % zu finden war, wurden in diesem Experiment zehn verschiedenen Sektoren mit einem Gast/Matrix-Verhältnisse zwischen 0 und 9 % Gast-Anteil aufgedampft. Die Schichtdicke der einzelnen Sektoren beträgt auch hier 40 nm.

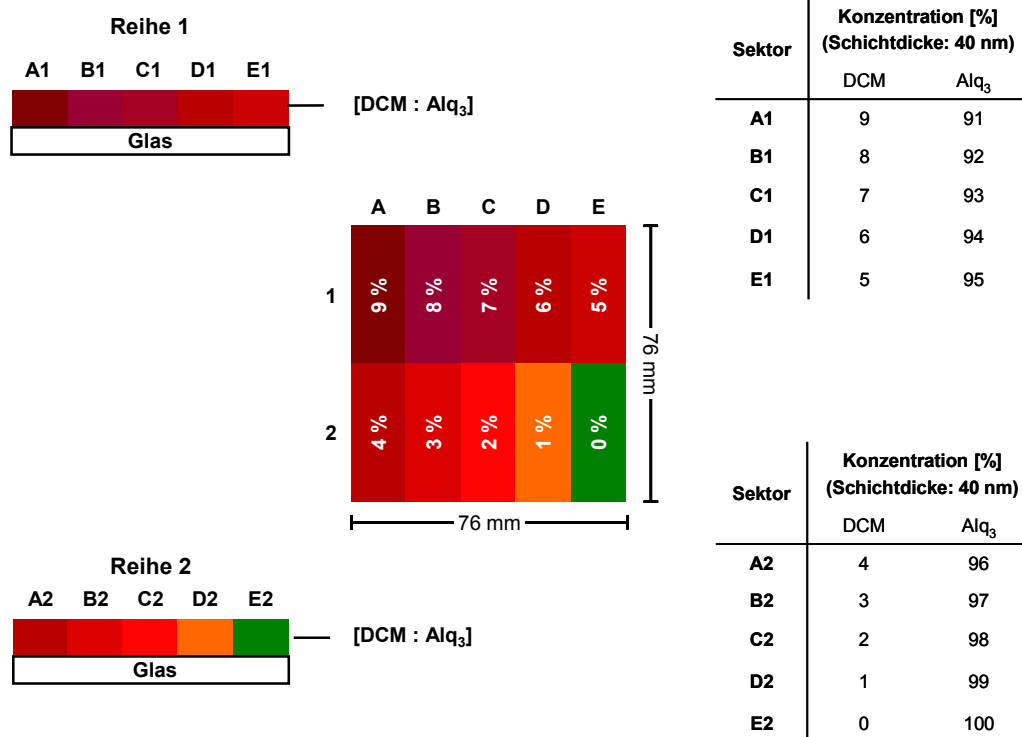


Abbildung 3.74: Kombinatorisches Experiment zur Optimierung der Zusammensetzung von DCM **9** und Alq₃ **6** bezüglich der Intensität. Dazu wurden Sektoren mit einem Gast/Matrix-Verhältnis aufgedampft, welches zwischen [0:100] und [9:91] liegt. Die Schichtdicke der Sektoren beträgt 40 nm.

Auf eine Referenz des reinen DCM **9** wurde wegen der geringen Photolumineszenz verzichtet. Dagegen wurde die Alq₃ **6** Referenz in Sektor **E2** beibehalten.

Der Aufdampfprozess ist bezüglich der Maskenbewegung identisch mit dem vorhergehenden Experiment und nur das Verhältnis der Aufdampfzeiten der Substanzen mussten entsprechend angepasst werden.

In Abbildung 3.75 sind übersichtshalber nur die Absorptionsspektren der Sektoren **D1**, **E1**, **A2** und **E2** aus diesem Experiment abgebildet. Es zeigt sich, dass die Absorption proportional zur Konzentration der jeweiligen Substanz ist. So zeigt der Sektor **E2** mit 100 % des Matrixmaterials Alq₃ **6** die maximale Absorption bei 390 nm. Wird die Konzentration von Alq₃ **6** in den Sektoren **D1** bis **A2** reduziert, so ist auch die Absorption entsprechend geringer. Das Absorptionsmaximum von Alq₃ **6** liegt bei 390 nm und das von DCM **9** bei 490 nm. Die Lage der Absorptionsmaxima beider Substanzen ist in diesem Konzentrationsbereich unbeeinflusst. Trotz

variierender Konzentration, findet keine Verschiebung der Absorptionsmaxima statt und es gibt auch keinen Hinweis auf einen Ladungstransfer (charge transfer = CT) zwischen DCM **9** und Alq₃ **6** im Grundzustand.

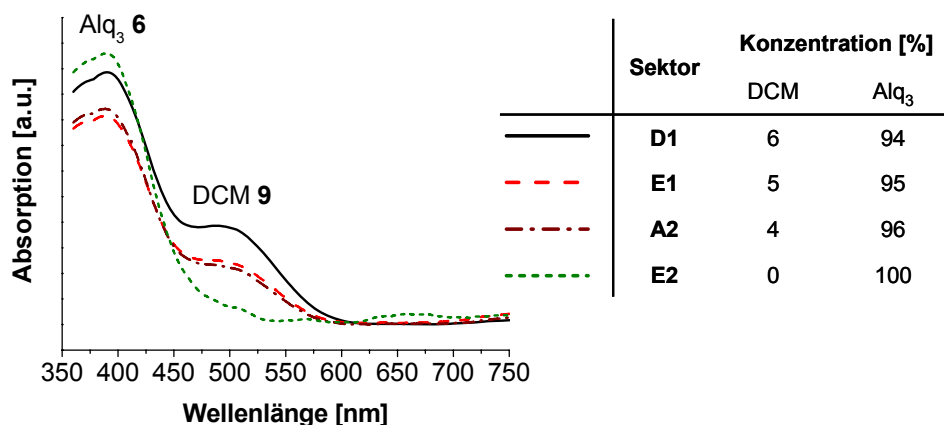


Abbildung 3.75: Absorptionsspektren der coverdampften Sektoren **D1**, **E1**, **A2** und **E2**, bestehend aus DCM **9** und Alq₃ **6** in unterschiedlichen Zusammensetzungen bei einer Schichtdicke von 40 nm. Aufgenommen wurden die Spektren mit FLASHScan® 530. Das Absorptionsmaximum für Alq₃ **6** beträgt 390 nm und für DCM **9** 490 nm.

Aus den Photolumineszenzspektren dieser Sektoren (Abbildung 3.76) ergibt sich mit einer Anregungswellenlänge von 390 nm, dass eine maximale Photolumineszenzintensität bei einem Gast/Matrix-Verhältnis von [5:95] (Sektor **E1**) erreicht wird. Die Sektoren **D1**, **A2** und **E2** weisen geringere Intensitäten auf.

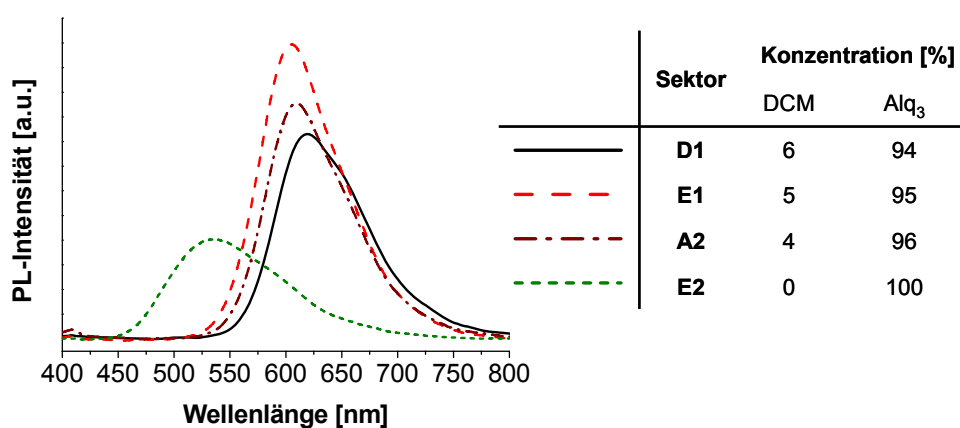


Abbildung 3.76: Photolumineszenzspektren, angeregt bei der Wellenlänge von 390 nm, der Sektoren **D1** [6:94], **E1** [5:95], **A2** [4:96] und **E2** [0:100] (als Referenz). Aufgedampft wurde eine Schichtdicke von 40 nm. Aufgenommen wurden die Spektren mit dem FLASHScan®530.

Die Verschiebung der Spektren in Abbildung 3.76 gegenüber dem Lösungsmittelspektrum (Abbildung 3.70) zeigt, dass es schon bei DCM **9**-Konzentrationen von 4 % zur Aggregation der Moleküle kommt. In Sektor **D1** zeigt die Photolumineszenzkurve eine Schulter bei ca. 650 nm, was auf die Bildung weiterer Aggregate, z.B. Exciplexe, hinweist. Wie schon im vorhergehenden Experiment, erhält man eine Photolumineszenz von Alq₃ **6** nur im Referenzsektor **E2**. Vergleicht man die Absorption von DCM **9** (Sektor **D1**, Abbildung 3.75) mit dem Emissionsspektrum von Alq₃ **6** (Sektor **E2**, Abbildung 3.76), ist ersichtlich, dass die Emission von Alq₃ **6** mit dem Maximum bei 538 nm einen großen Überlappungsbereich mit der Absorption von DCM **9** aufweist, was eine wichtige Voraussetzung für den Energietransfer von Alq₃ **6** auf DCM **9** ist.

In Abbildung 3.77 sind, zum Vergleich zu Abbildung 3.76, die Photolumineszenzspektren der Sektoren **D1**, **E1**, **A2** und **E2** mit einer Anregungswellenlänge von 480 nm, was in etwa dem Absorptionsmaximum von DCM **9** entspricht, abgebildet. Zusätzlich ist noch das Photolumineszenzspektrum des Sektors **A1** mit einer DCM **9**-Konzentration von 9 % abgebildet, da für diese Anregungswellenlänge von 480 nm hier die maximale Photolumineszenzintensität erreicht wird.

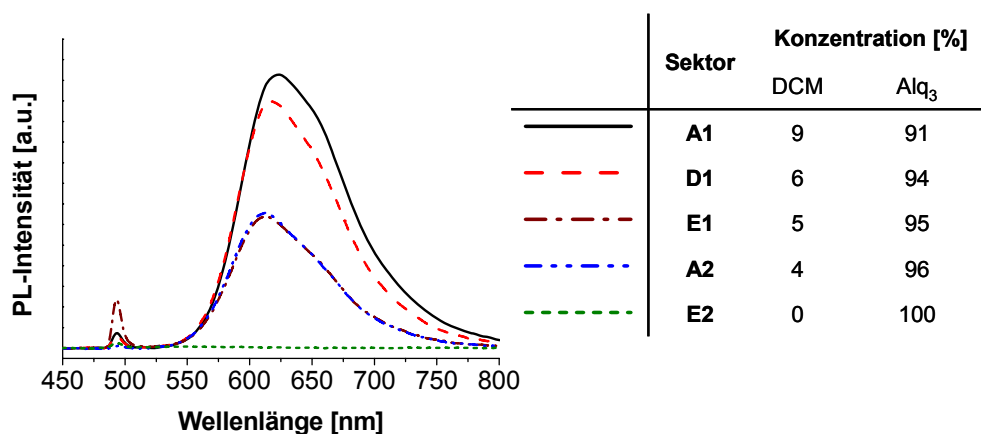


Abbildung 3.77: Photolumineszenzspektren, angeregt bei einer Wellenlänge von 480 nm, der Sektoren **D1** [6:94], **E1** [5:95], **A2** [4:96] und **E2** [0:100] (als Referenz). Aufgedampft wurde eine Schichtdicke von 40 nm. Aufgenommen wurden die Spektren mit FLASHScan® 530.

Über den gesamten Konzentrationsbereich von 0 – 9 % DCM **9**-Anteil nimmt die Intensität der Photolumineszenz des DCMs **9** mit der Konzentration zu. Im Gegensatz zur vorhergehenden Messung ist hier die maximale Photolumineszenzintensität bei einem Gast-Anteil von 9 % zu finden (Sektor **A1**), während bei den Messungen mit

der Anregungswellenlänge von 390 nm (Abbildung 3.76) das Maximum der Intensität bei einem DCM **9**-Anteil von 5 % (Sektor **E1**) gefunden wurde. Es zeigt sich somit, dass es eine ideale Verteilung und somit Konzentration von Gastmolekülen in der Matrix für den Energieübertrag gibt. Während das Konzentrationsquenching von DCM **9** erst bei höheren Konzentrationen überwiegt. Bis zu der aufgedampften Konzentration des DCMs **9** von 9 % ist die Fluoreszenzausbeute durch die größere Anzahl von Molekülen höher, als durch Quenchprozesse verloren geht.

In der Tabelle 3.14 sind die maximalen Wellenlängen und entsprechenden Intensitäten der verschiedenen Photolumineszenzaufnahmen zusammengestellt. Die Wellenlängenmaxima der beiden Messungen stimmen gut miteinander überein, nur bei den Gast/Matrix-Zusammensetzungen von [5:95] bzw. [4:96] (Sektor **E1** und **A2**) wird eine schwache hypsochrome Verschiebung der Maxima beobachtet. Da in Sektor **E1** auch die maximale Intensität der Photolumineszenz bei der Anregungswellenlänge von 390 nm liegt, wird diese Verschiebung auf Wechselwirkung zwischen Emmitter und Matrix zurückgeführt.

Tabelle 3.14: Abhängigkeit von λ_{\max} und der Intensität der Photolumineszenz von der DCM **9**-Konzentration dotiert in Alq₃ **6** und von der Anregungswellenlänge.

Sektor	Konzentration [%]		Photolumineszenz (bei 390 nm)		Photolumineszenz (bei 480 nm)	
	DCM	Alq ₃	λ_{\max} [nm]	Intensität [a.u.]	λ_{\max} [nm]	Intensität [a.u.]
A1	9	91	624	59	623	100
B1	8	92	621	61	621	98
C1	7	93	618	64	617	96
D1	6	94	620	70	617	90
E1	5	95	605	100	612	48
A2	4	96	609	80	614	50
B2	3	97	612	72	611	47
C2	2	98	612	56	610	41
D2	1	99	612	50	604	24
E2	0	100	538	34	-	-

Wie schon weiter oben erwähnt, unterscheiden sich die Photolumineszenzspektren der coverdampften DCM **9** / Alq₃ **6** Sektoren in den Intensitäten, abhängig von der Anregungswellenlänge.

Nach diesen Vorversuchen wurde für die Leuchtdioden folgender Aufbau gewählt (Abbildung 3.78), auf einer Hälfte des Substrates (**Reihe 1**) wird ITO / 40 nm NPD / 40 nm [DCM : Alq₃] / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al aufgedampft. Die Emitterschicht wird dabei wie folgt variiert: ein Sektor beinhaltet eine Schicht aus 100 % DCM **9** (**A1**), die folgen Sektoren bestehen aus verschiedenen mit einem Gast/Matrix-Zusammensetzungen aus DCM **9** und Alq₃ **6**. Dabei wurden DCM **9**-Konzentrationen von 15, 10 und 5 % (**B1**, **C1** und **D1**) eingesetzt. Zum Abschluss folgt der Sektor **E1** mit reinem Alq₃ **6**. Auf die zweite Hälfte des Substrates (**Reihe 2**) wurde auf die Lochtransportschicht verzichtet, der übrige Aufbau bleibt gleich, um den Einfluss der Lochtransportschicht näher zu untersuchen. Zur Herstellung der Sektorenbibliothek aus Abbildung 3.78 werden zuerst 40 nm NPD **4** durch eine halboffene Maske (74 x 36 mm²) nur auf die **Reihe 1** aufgedampft. Anschließend muss die Kammer belüftet werden und in die Blende wird eine Maske mit einer Öffnung von 10 x 74 mm², dies entspricht etwa 1/6 der Substratfläche, eingelegt. Mit dieser Maske können gleichzeitig auf beide Substrathälften (**Reihe 1** und **2**) die unterschiedlichen Sektoren mit den entsprechenden Gast/Matrix-Verhältnissen aufgedampft werden. Somit ist gewährleistet das die zu vergleichenden Sektoren unter identischen Bedingungen aufgedampft werden. Während des Aufdampfprozesses wird die Blende schrittweise bewegt, nach Fertigstellung eines Sektors wird die Öffnung zur nächsten Position gefahren. Nach dem Aufdampfen der Sektoren muss die Kammer wieder belüftet und die Maske aus der Blende entfernt werden. Die übrigen Schichten werden nach bekanntem Muster aufgedampft.

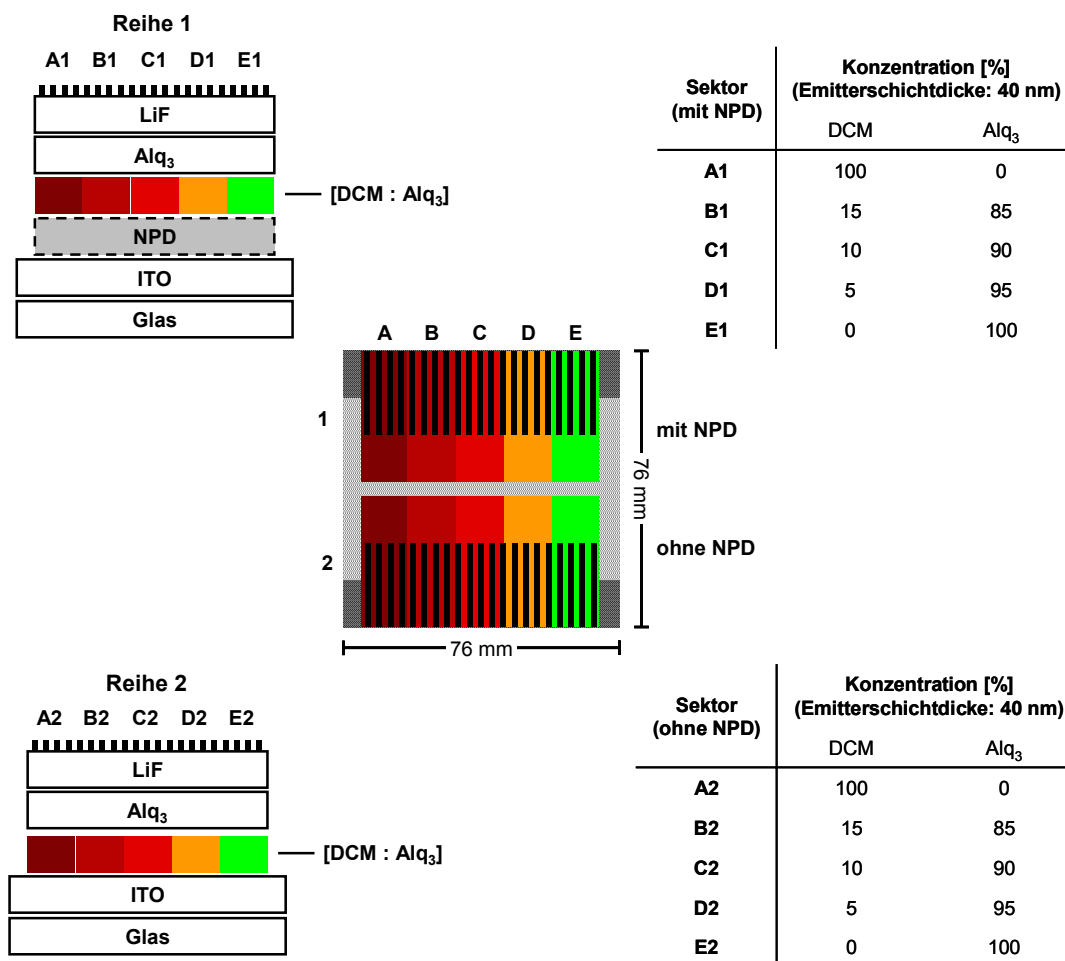


Abbildung 3.78: Schemazeichnung der kombinatorischen Sektorenbibliothek, die zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzungen von DCM 9 und Alq₃ 6 eingesetzt wurde.

Die Zeichnungen links oben und unten zeigen die Schichtenabfolge in der kombinatorischen Sektorenbibliothek. Der Leuchtdiodenaufbau für **Reihe 1** ist wie folgt,

ITO / 40 nm NPD / 40 nm [DCM : Alq₃] / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al,

der Leuchtdiodenaufbau der **Reihe 2**,

ITO / 40 nm [DCM : Alq₃] / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al,

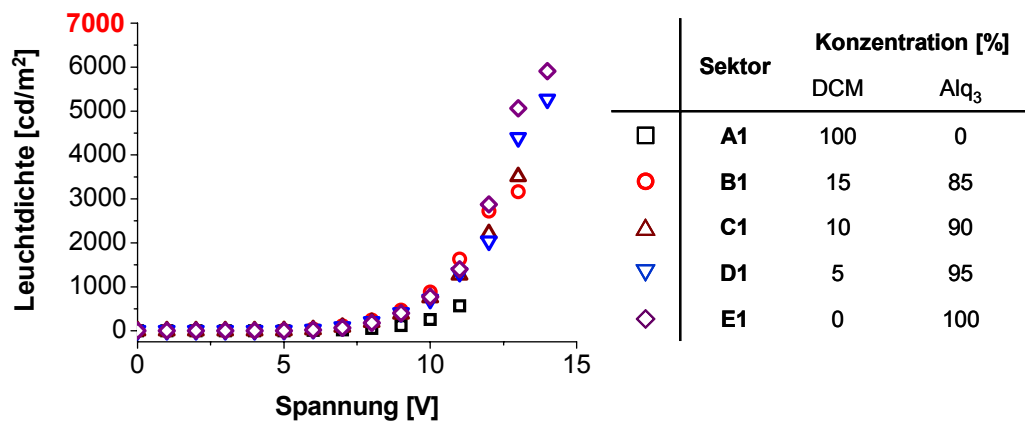
dabei wird das Verhältnis DCM 9: Alq₃ 6 über Coverdampfen wie folgt eingestellt: [100:0] (**Sektor A**), [15:85] (**B**), [10:90] (**C**), [5:95] (**D**) und [0:100] (**E**). Die Leuchtdioden mit 100 (**A**) bzw. 0 % (**E**) DCM 9-Anteil dienen als interne Referenz bezüglich Farbe und Effizienz. Die Abbildung gibt nur den Aufbau, nicht das Verhältnis der Schichtdicken zueinander wieder.

In den Legenden auf der rechten Seite sind die Zusammensetzungen den Sektoren zugeordnet.

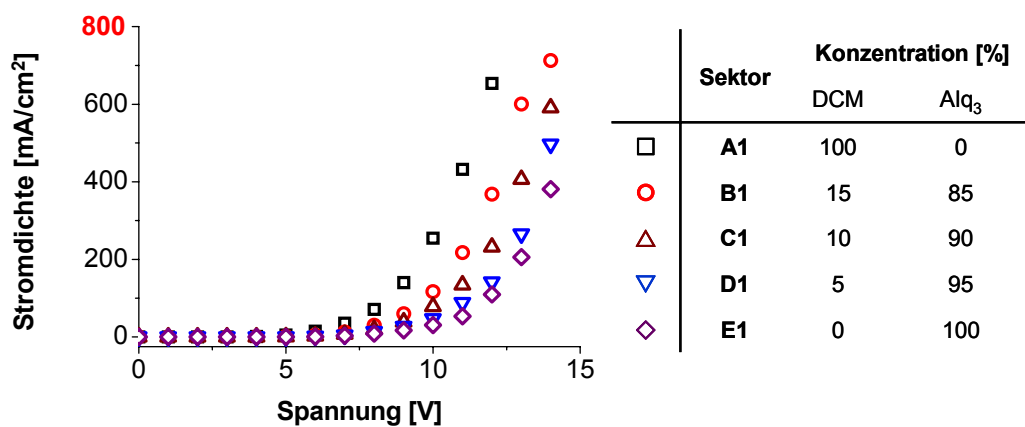
In der Mitte ist die Draufsicht auf das Substrat mit Skalierung abgebildet.

Die Leuchtdioden zeigen von der Emittierkonzentration abhängige Strom/Spannungs-Kennlinien (Abbildung 3.79). Die Diode mit der Schicht aus 100 % DCM **9** (**A1**) besitzt die geringste Leuchtdichte und der Stromfluss steigt vergleichsweise schnell an. Mit der Abnahme der DCM **9**-Konzentration steigt die Effizienz der Dioden und erreicht für die 5 %ige Dotierung von DCM **9** in Alq₃ **6** (**D1**) ein Maximum von 2,1 cd/A (Abbildung 3.79). Die Dioden mit 0 % DCM **9** (**E1**) leuchten effizienter. Bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² besitzen diese eine Effizienz von 2,5 cd/A (Tabelle 3.16). Aber da hier nur Alq₃ **6** als Emittier fungiert, leuchten diese grün. Diese Konzentrationsabhängigkeit deutete sich schon in den Photolumineszenzvorversuchen an und wurde mit Hilfe dieses kombinatorischen Experiments für die untersuchten roten organischen Leuchtdioden bestätigt.

a)



b)



c)

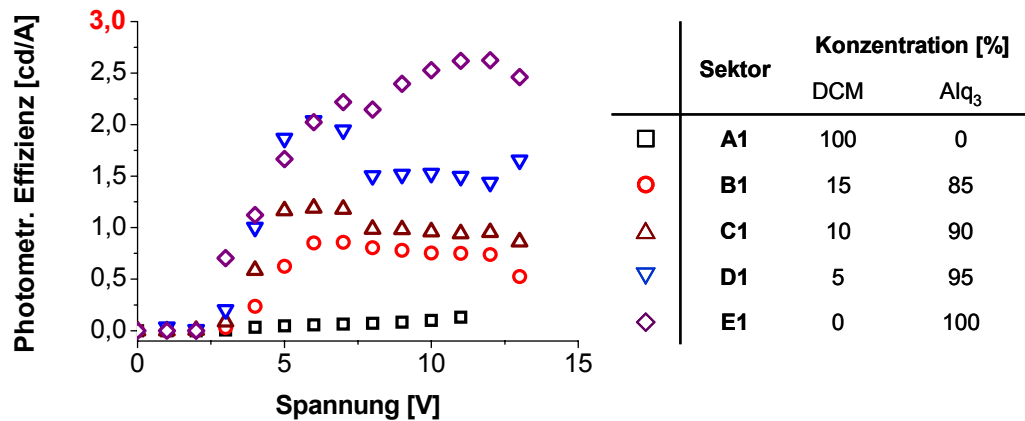


Abbildung 3.79: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren A1 bis E1 mit NPD 4 zur Untersuchung der Effizienzen der unterschiedlichen DCM 9: Alq₃ 6 Verhältnisse der Emitterschicht. Aufgetragen sind die Kurven

- a): Leuchtdichte/Spannungs-,
- b): Stromdichte/Spannungs- und
- c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

In Sektor E1 leuchtet nur das Alq₃ 6.

Abweichend vom Vorversuch, bezüglich des Photolumineszenzspektrum von DCM **9** in THF-Lösung (Abbildung 3.68), in dem das Maximum bei ca. 574 nm gemessen wurde, sind die Maxima der Elektrolumineszenzspektren nicht so weit in den roten Bereich verschoben (Abbildung 3.80, Tabelle 3.15). Eine klare rote Emission wird nur von den Dioden mit 100 % DCM **9** (Sektor **A1**) beobachtet. Das Elektrolumineszenzspektrum weist neben dem Maximum bei 613 nm noch eine Schulter bei ca. 632 nm auf, was auf die Bildung von Excimeren in Substanz hindeutet. Bei den niedrigen Konzentrationen des DCM **9** ist das Rot nicht mehr so intensiv, der Farbeindruck geht schon in orange über. Zusätzlich ist zu bemerken, dass alle Dioden mit DCM **9** eine kleine Schulter bei ca. 512 nm aufweisen, diese deutet daraufhin, dass auch etwas Alq₃ **6** leuchtet. Allerdings, unter Berücksichtigung des Vorversuchs (Abbildung 3.73), geht diese Emission wahrscheinlich aus der Elektronentransportschicht hervor, da auch die Leuchtdioden mit 100 % von DCM **9** (**A1**) diese Schulter aufweisen. Diese Alq₃ **6**-Emission ließe sich einfach durch das Einführen einer zusätzlichen Lochblockierschicht, wie z.B. BCP **5**, vermeiden.

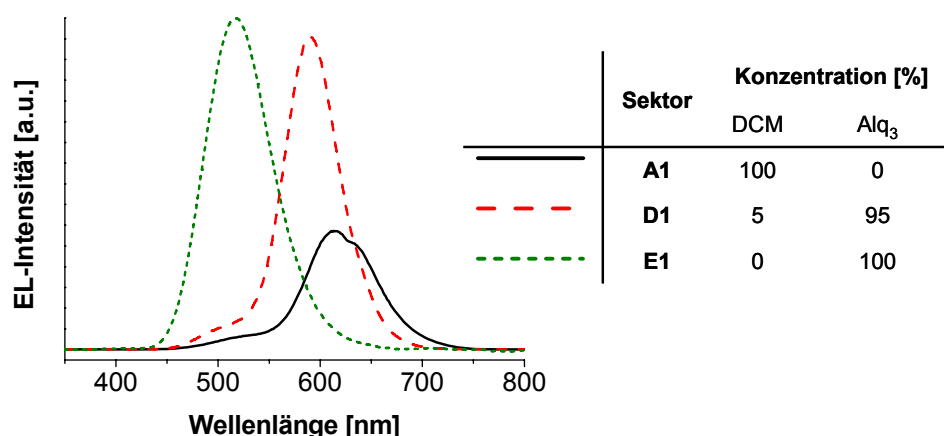


Abbildung 3.80: Elektrolumineszenzspektren der Sektoren **A1**, **D1** und **E1** mit NPD **4** zur Untersuchung der Elektrolumineszenz der unterschiedlichen DCM **9**: Alq₃ **6** Verhältnisse der Emitterschicht. Bei geringen Konzentrationen von DCM **9** verschiebt sich die Emission in den kurz welligen Bereich. Bei allen Dioden mit DCM **9** ist auch eine Bande bei ca. 512 nm zu sehen, was auf eine Alq₃ **6**-Emission hindeutet. Die Elektrolumineszenzkurven wurden bei einer Spannung von 9 V aufgenommen.

Tabelle 3.15: Abhängigkeit des Emissionsmaximums von der DCM **9**-Konzentration in den Dioden **ITO / NPD / [DCM : Alq₃] / Alq₃ / LiF Al**.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz λ_{\max} [nm]
	DCM	Alq ₃	
A1	100	0	613
B1	15	85	598
C1	10	90	598
D1	5	95	589
E1	0	100	516

Bei der Charakterisierung der Dioden, bei denen auf den Lochleiter verzichtet wurde (**Reihe 2**), kann ein ähnliches Verhalten wie bei den Dioden mit NPD **4** (**Reihe 1**) beobachtet werden.

Von den Leuchtdioden mit DCM **9** schneidet die mit der 100 %igen DCM **9**-Emitterschicht am ineffizientesten ab. Die Leuchtdioden der Sektoren **A1** und **E2** besitzen bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² eine Effizienz von 0,1 bzw. 0,05 cd/A (Tabelle 3.16). Mit abnehmender DCM **9**-Konzentration nimmt die Effizienz der Dioden zu (Abbildung 3.81). Im Gegensatz zu den Dioden mit NPD **4**, schneiden hier die Referenzdioden ohne DCM **9** (**E2**, Alq₃ **6** als Emitter), vergleichsweise ineffizient ab. Bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² beträgt die Effizienz der Leuchtdioden mit NPD **4** in Sektor **E1** 2,2 cd/A und die der Leuchtdioden ohne NPD **4** in Sektor **E2** 0,2 cd/A.

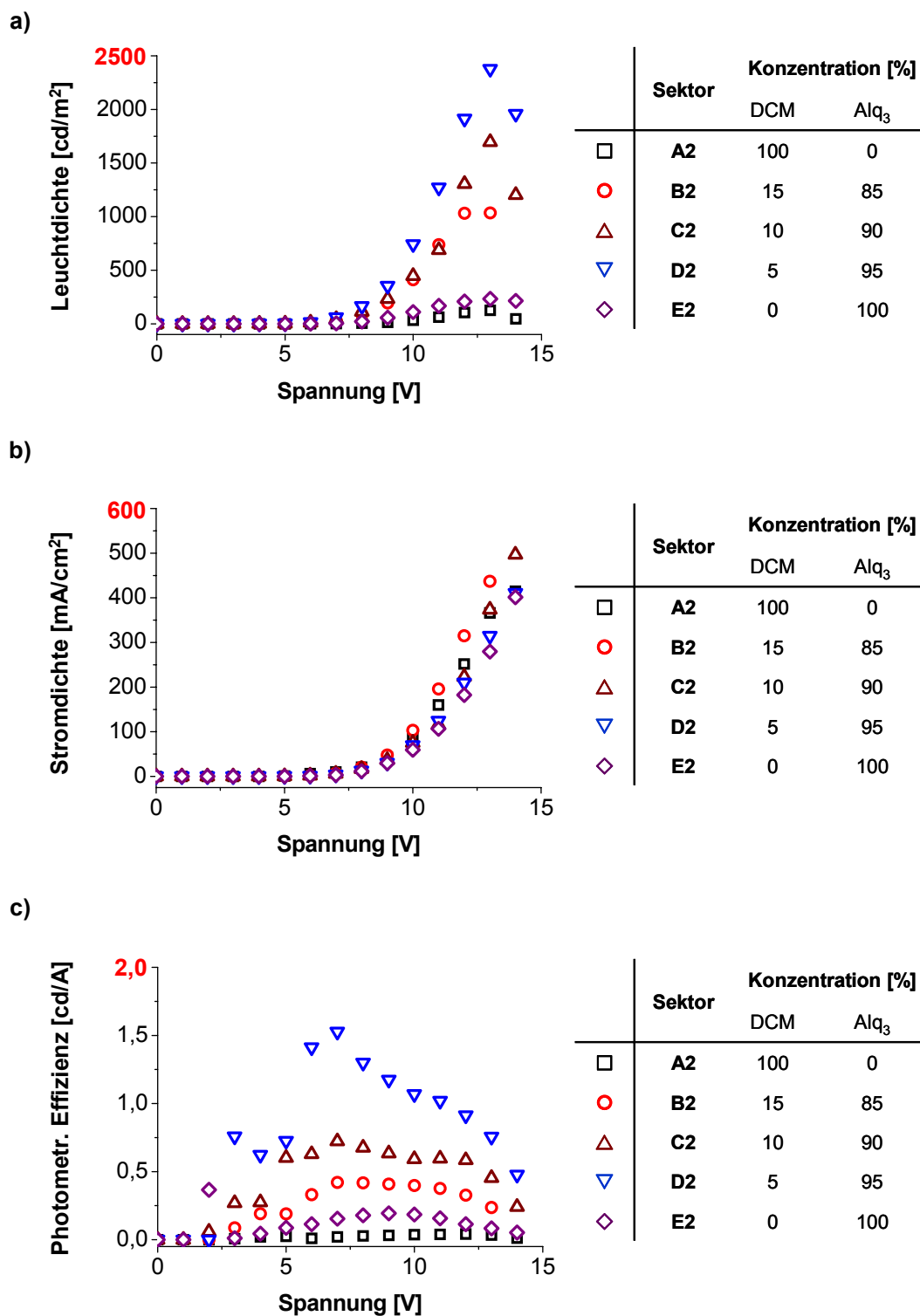


Abbildung 3.81: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren A2 bis E2 ohne NPD 4 zur Untersuchung der Emittiereffizienzen der unterschiedlichen DCM 9: Alq₃ 6 Verhältnisse der Emitterschicht. Aufgetragen sind die Kurven

- a): Leuchtdichte/Spannungs-,
 - b): Stromdichte/Spannungs- und
 - c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.
- In Sektor E2 leuchtet nur Alq₃ 6.

Zieht man das Energieniveauschema zu Rate, stellt sich heraus, dass das HOMO-Niveau von DCM **9** mit 5,56 eV verglichen mit dem von Alq₃ **6** mit 6,0 eV näher bei der Fermi-Energie von ITO mit 4,7 eV liegt und damit die Injektion von Löchern in die Diode mit DCM **9** leichter fällt. Die niedrige Effizienz der Alq₃ **6** Dioden ohne NPD **4** kann daraus erklärt werden. In wie weit das DCM **9** NPD **4** ersetzen kann, müsste in einem weiteren Experiment geklärt werden, bei dem an Stelle der NPD **4** eine DCM **9**-Schicht als Lochleiter aufdampft wird.

Beim Vergleich der Sektoren mit und ohne NPD **4** (Tabelle 3.16) fällt auf, dass die Unterschiede nicht so groß sind, z.B. beträgt bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² die Effizienz des Sektors **D1** [DCM **9** : Alq₃ **6** = 5:95] 1,9 cd/A bei einer Spannung von 7,1 V und die des Sektors **B2** ebenfalls [DCM **9** : Alq₃ **6** = 5:95] 1,4 cd/A bei einer Spannung von 7,5 V.

Interessant wäre hier ein weiteres Experiment, in dem durch das Aufdampfen einer zusätzlichen DCM **9**-Schicht als Lochtransportschicht, allein schon um das Quenchen der Excitonen an der ITO-Anode zu vermeiden, die Effizienz vielleicht verbessert werden kann.

Eine andere Möglichkeit wäre, ein neues DCM-Derivat mit verbesserten Lochleitereigenschaften zu synthetisieren, z.B. durch den Ersatz der Methylgruppen am Stickstoff durch Aromaten oder der Methylgruppe an Position 2 des Pyranrings durch eine Gruppe mit besseren Lochleitereigenschaften.

Einige Gruppen arbeiten an der Derivatisierung des DCMs **9** an diesen Positionen, wie weiter oben in der Einleitung schon erwähnt^{142 - 145}. Allerdings steht hier nur die Verbesserung der Farbeigenschaften im Vordergrund. Ähnlich wie beim Einsatz von DCM **9** müsste wahrscheinlich auch mit den verbesserten DCM-Derivaten ein Kompromiss für die gewünschten Eigenschaften, Effizienz und Farbe gefunden werden. Durch die Verbesserung der Lochleitereigenschaften könnte die Diode aber weiter vereinfacht werden, so dass für diese rote Diode nur noch dieses DCM-Derivat und Alq₃ **6** nötig wäre.

Tabelle 3.16: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 1** (mit NPD 4) ITO / 40 nm NPD / 40 nm [DCM : Alq₃] / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al und der **Reihe 2** (ohne NPD 4) ITO / 40 nm [DCM : Alq₃] / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al bei den Leuchtdichten 100 und 1000 cd/m².

Sektor		Konzentration [%]		bei 100 cd/m ²		bei 1000 cd/m ²	
		DCM	Alq ₃	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
mit NPD	A1	100	0	0,1	8,8	-	-
	B1	15	85	0,9	6,9	0,8	10,2
	C1	10	90	1,1	7,2	1,0	10,5
	D1	5	95	1,9	7,1	1,5	10,6
	E1	0	100	2,2	7,4	2,6	10,4
ohne NPD	E2	100	0	0,05	11,9	-	-
	D2	15	85	0,4	8,2	0,3	11,9
	C2	10	90	0,7	7,8	0,6	11,4
	B2	5	95	1,4	7,5	1,0	10,6
	A2	0	100	0,2	9,8	-	-

Die Elektrolumineszenzspektren der Dioden ohne Lochleiter (**Reihe 2**, Abbildung 3.82) sind vergleichbar mit denen mit NPD 4 (**Reihe 1**). Bei zunehmender DCM **9**-Konzentration wird das Maximum der Emissionswellenlänge weiter in den roten Bereich verschoben. Auch hier ist bei den Dioden mit 100 % DCM **9**-Anteil die Schulter bei 632 nm zu sehen, was auf die Bildung von Excimeren hindeutet. Außerdem ist bei allen DCM **9**-Dioden bei ca. 512 nm die Schulter, die auf eine Alq₃ **6**-Emission zurückzuführen ist, zu sehen.

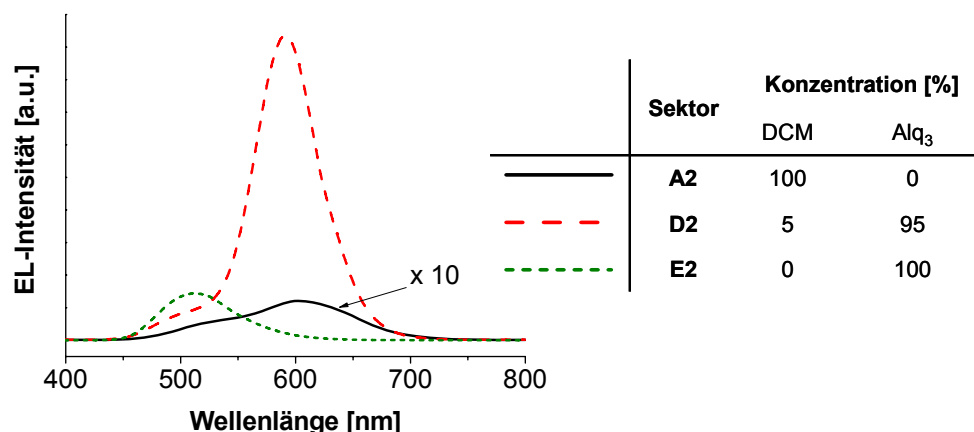


Abbildung 3.82: Elektrolumineszenzspektren der Sektoren **A2**, **D2** und **E2** ohne NPD **4** zur Untersuchung der Effizienzen der unterschiedlichen DCM **9**: Alq₃ **6** Verhältnisse der Emitterschicht. Bei geringen Konzentrationen verschiebt sich die Emission in den kurz welligen Bereich. Bei allen Dioden mit DCM **9** ist auch eine Bande bei ca. 512 nm zu sehen, was auf eine Alq₃ **6**-Emission hindeutet. Die Aufnahmen der EL-Spektren erfolgten bei einer Spannung von 11 V.

In Tabelle 3.17 ist der Zusammenhang zwischen DCM **9**-Konzentration und Wellenlänge des Bandenmaximums nochmals zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die Leuchtdioden aus reinem DCM **9** (**A2**) am weitesten im roten Bereich bei 604 nm liegen. Mit zunehmender „Verdünnung“ wird die Farbe immer mehr orange und das Emissionsmaximum von Sektor **D2** wird zu der Wellenlänge 590 nm verschoben.

Tabelle 3.17: Abhängigkeit des Emissionsmaximums von der DCM **9**-Konzentration in den Dioden ITO / [DCM : Alq₃] / Alq₃ / LiF Al.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz λ_{\max} [nm]
	DCM	Alq ₃	
A2	100	0	604
B2	15	85	600
C2	10	90	598
D2	5	95	590
E2	0	100	513

Die rote Farbe und die Intensität der Leuchtdioden sind von der Konzentration des DCMs **9** in der Emitterschicht abhängig. Es wurde aber auch gezeigt, dass in den DCM **9**-Leuchtdioden noch ein gewisses Potential für die Weiterentwicklung liegt. Neben den verschiedenen Derivaten, um die Farbeigenschaften zu verbessern, besteht noch die Möglichkeit die Lochleitereigenschaften zu erhöhen und so den Diodenaufbau auf zwei benötigte organische Substanzen, DCM **9** und Alq₃ **6**, zu reduzieren und vielleicht sogar bis zu einem Zweischichtsystem zu vereinfachen.

3.2.2.2 Einfluss der Emitter/Matrix-Zusammensetzung am Beispiel des roten Fluoreszenzemitters [1,3-bis[5-(diphenylamino)-2-thienyl]-1,3-propanedionato- κ O, κ O']difluoro-boron (RedADTB)

Neben dem bekannten 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran **9** und Derivaten dieses Moleküls werden auch noch Thiophenverbindungen als Rotemitter eingesetzt. Da Thiophene elektronenreiche Verbindungen sind, können diese als Lochtransportmaterialien und auch als Elektronenblocker eingesetzt werden. Um die Elektroneninjektion und damit ihre Eignung als Emitter zu verbessern, müssen elektronegative Atome bzw. Gruppen in die Thiophenverbindungen eingebaut werden. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Eigenschaften einer solchen Thiophenverbindung, dem [1,3-bis[5-(diphenylamino)-2-thienyl]-1,3-propanedionato- κ O, κ O']difluoro-boron **12** (RedADTB)¹⁵⁵ (Abbildung 3.83), bereitgestellt von der BASF. Hier wurde als starker Elektronenakzeptor eine Dioxaboratgruppe in das Molekül eingebaut.

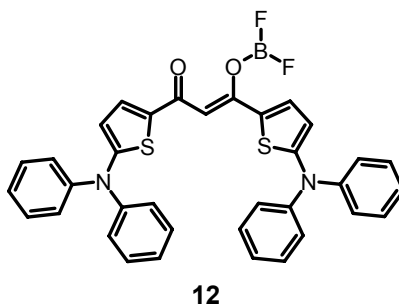


Abbildung 3.83: Strukturformel des rot emittierenden [1,3-bis[5-(diphenylamino)-2-thienyl]-1,3-propanedionato- κ O, κ O']difluoro-boron **12** (RedADTB).

Diese Thiophenverbindung muss ähnlich wie das DCM **9** dotiert in Leuchtdioden eingesetzt werden, da es aufgrund von Konzentrationsquenching keine Fluoreszenz im Feststoff zeigt. Daher konnte bei dem Kalibrierexperiment kein Vergleich zwischen der Fluoreszenz der aufgedampften Substanz, Feststofffluoreszenz, und der in Lösung gemacht werden. Doch wurden Fluoreszenzspektren von THF-Lösungen des RedADTB **12** aus aufgedampften Film und Pulver aufgenommen und dienen hier der Überprüfung, ob sich der Emitter unzersetzt aufdampfen lässt (Abbildung 3.84). Beide Spektren sind identisch, damit steht fest, dass sich RedADTB **12** unzersetzt aufdampfen lässt.

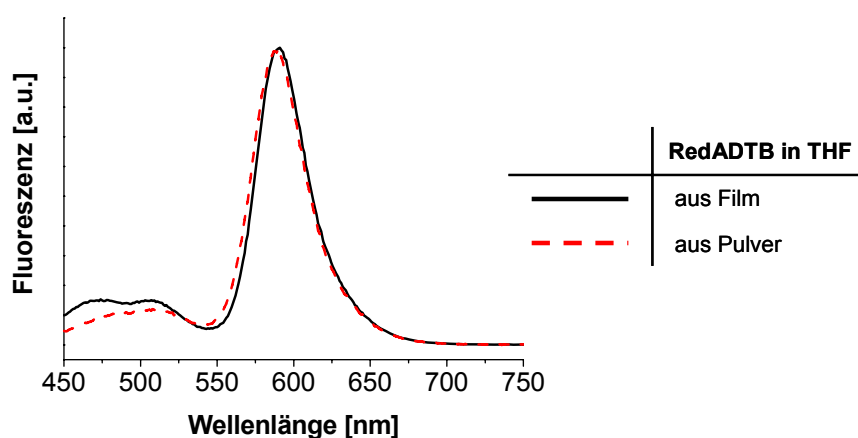


Abbildung 3.84: Photolumineszenzspektren von RedADTB **12**, Lösung aus Pulver und aus aufgedampften Film. In beiden Fällen wurde die Substanz in THF gelöst, da RedADTB **12** im Feststoff kaum fluoresziert.

Das Kalibrierexperiment hat gezeigt, dass sich Aufdampfraten größer 0,5 nm/sec kaum konstant halten lassen, da RedADTB **12** unter dem Aufdampfdruck von $1,7 \cdot 10^{-5}$ mbar und der Aufdampf Temperatur von 285 °C in der Schmelze vorliegt und sich vermutlich wegen des geringen Dampfdrucks nur langsam aufdampfen lässt.

Nach der Kalibrierung wurde RedADTB **12** zusammen mit Alq₃ **6** in unterschiedlichen Sektoren mit verschiedenen Zusammensetzungen coverdampft (Abbildung 3.85). Dabei soll RedADTB **12** als Emitter fungieren (Gast) und Alq₃ **6** als Matrix.

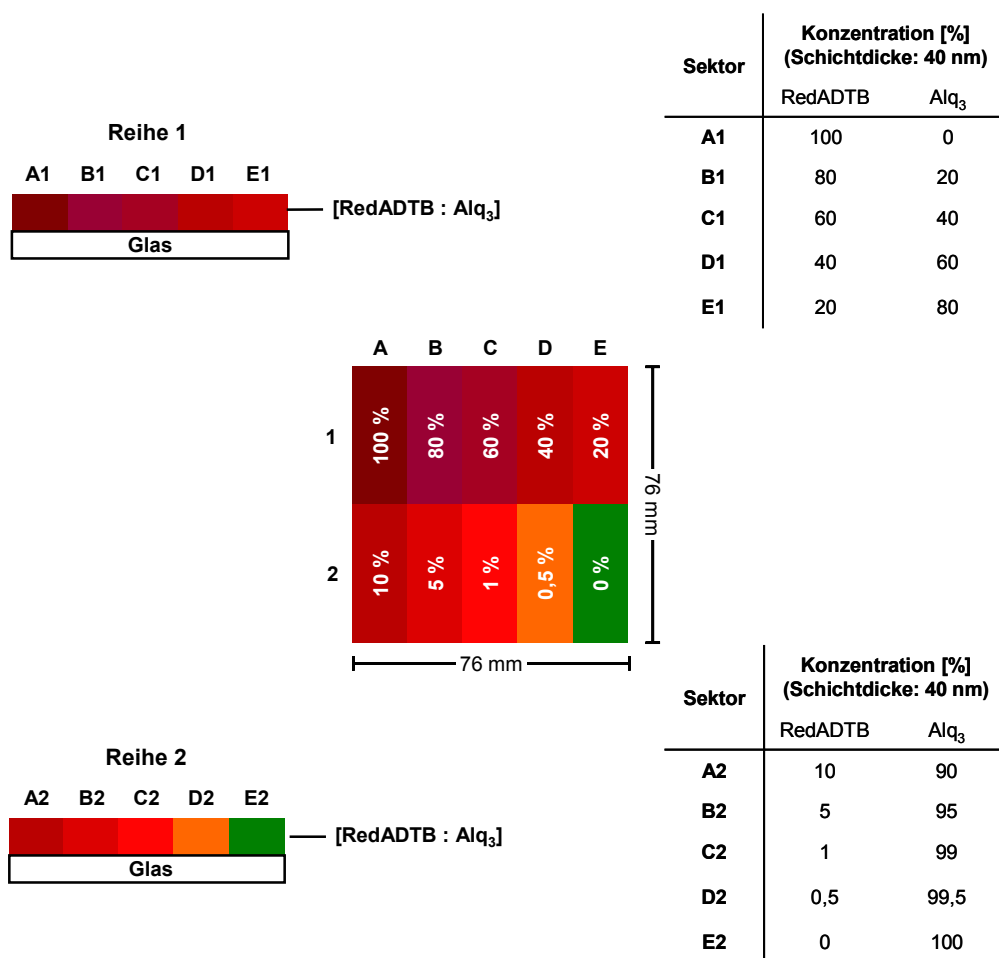


Abbildung 3.85: Kombinatorische Sektorenbibliothek zur Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung von RedADTB **12** und Alq₃ **6** auf die Photolumineszenz. Dazu werden verschiedene Sektoren mit unterschiedlichem Konzentrationsverhältnis von Alq₃ **6** und RedADTB **12**, durch Coverdampfen dieser Verbindungen, mit einer Schichtdicke von 40 nm hergestellt. Die Legenden auf der rechten Seite gibt das Verhältnis der einzelnen Sektoren wieder.

Es soll, ähnlich wie bei dem entsprechenden Versuchen mit DCM **9**, herausgefunden werden, ob es einen Energieübertrag von Alq₃ **6** auf RedADTB **12** gibt oder ob die Matrix mitleuchtet. Der Aufdampfprozess wurde analog der Erstellung der Sektorenbibliothek mit DCM **9** als Emmitter hergestellt (siehe Kapitel 3.2.2.1). Die Fluoreszenzspektren der Sektorenbibliothek mit unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzung zeigen, dass auch im Falle des RedADTB **12** die Intensität und Lage der Spektren vom Dotierungsgrad abhängen (Abbildung 3.86, Anregungswellenlänge: 390 nm).

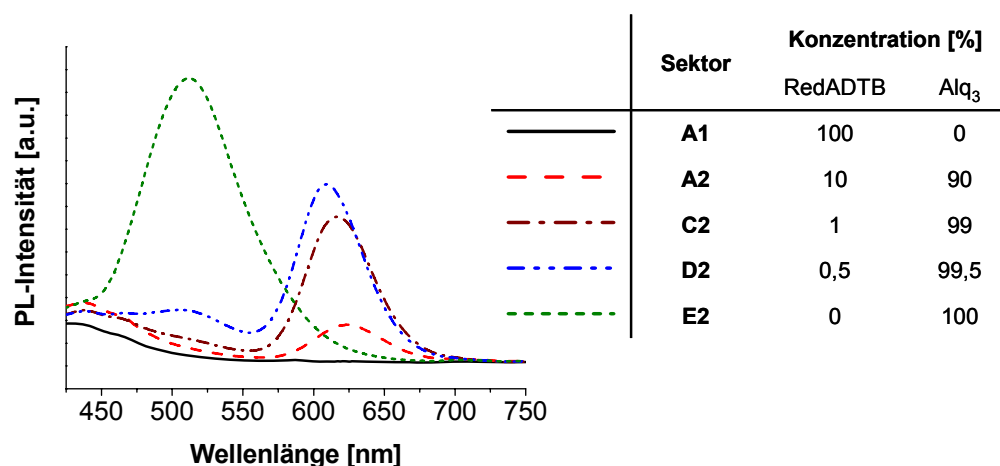


Abbildung 3.86: Ausgewählte Photolumineszenzspektren der Sektorenbibliothek zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzungen auf die Lage der Fluoreszenz und deren Intensität. Die Anregungswellenlänge lag in diesem Fall bei 390 nm, was dem Absorptionsmaximum von Alq₃ 6 entspricht.

Bei hohen RedADTB 12-Konzentrationen von 100 bis herunter auf 60 % (Sektoren A1 bis C1), ist keine Fluoreszenz detektierbar (Tabelle 3.18). Da keine Emission von Alq₃ 6 zu sehen ist, spricht dies dafür, dass die Energie vollständig auf das RedADTB 12 übertragen wird, aber wegen Konzentrationsquenching keine Emission zustande kommt. Nimmt die Konzentration des Emitters weiter ab kann eine rote Fluoreszenz detektiert werden, deren Intensität zunimmt und deren Emissionsmaximum zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist. Die Verschiebung ist allerdings nicht so stark, wie dies für DCM 9 der Fall ist. Bei einer RedADTB 12-Konzentration von 0,5 % (D2) kann eine Schulter bei 508 nm detektiert werden was auf eine Alq₃ 6-emission hindeutet.

Tabelle 3.18: Abhängigkeit des Photolumineszenzmaximums (λ_{\max}) von der RedADTB **12**-Konzentration bei variierender Gast/Matrix-Zusammensetzung von RedADTB **12** und Alq₃ **6**, bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm.

Sektor	Konzentration [%]		Photolumineszenz λ_{\max} [nm]
	RedADTB	Alq ₃	
A1	100	0	-
B1	80	20	-
C1	60	40	-
D1	40	60	629
E1	20	80	629
A2	10	90	624
B2	5	95	622
C2	1	99	617
D2	0,5	99,5	609
E2	0	100	511

Wie bei DCM **9**, muss auch hier sorgfältig abgewogen werden, in welchem Verhältnis Gast und Matrix aufgedampft werden sollen. Vergleichbar mit den Versuchen mit DCM **9**, bei denen mit einer Wellenlänge von 390 nm angeregt wurde, wird ebenfalls die maximale Intensität der Emission bei kleinen Konzentrationen gefunden. Die Lage des Emissionsmaximums von RedADTB **12** bleibt zwar über der Wellenlänge von 600 nm, aber hier beginnt bei geringen RedADTB **12**-Konzentrationen, kleiner als 1 % Emitteranteil, Alq₃ **6** mizuleuchten. Das bedeutet, dass der Energietransfer von Matrix auf den Gast bei dem System mit DCM **9** effizienter funktioniert, da in den Vorversuchen mit DCM **9** keine Emission von Alq₃ **6** detektiert wurde. Geht man zu höheren RedADTB **12**-Konzentrationen nehmen die Quenchingprozesse schnell zu.

Auf diesem Vorversuch aufbauend werden Leuchtdioden mit geringem RedADTB **12**-Anteil in Sektoren mit 0,5, 1, 3 und 6 % aufgedampft, um die ideale Konzentration von RedADTB **12** in Alq₃ **6** zu finden. Der Aufbau der Leuchtdiode wird von

A. Hunze *et al.*¹⁵⁵ übernommen. Aufgedampft werden 5 nm CuPc **3** als Lochinjektionsschicht, 55 nm 4,4',4''-Tris(1-naphthylphenylamino)triphenylamine **13** (NaphDATA, Abbildung 3.87) und 5 nm NPD **4** als Lochleiter. Als Emitterschicht wird das Gast-Matrix System Alq₃ **6** und RedADTB **12** aufgedampft, darauf kommen 30 nm Alq₃ **6** als Elektronentransportschicht. Den Abschluss bilden 1 nm LiF als Elektroneninjectionsschicht und die Al-Kathode (Abbildung 3.88).

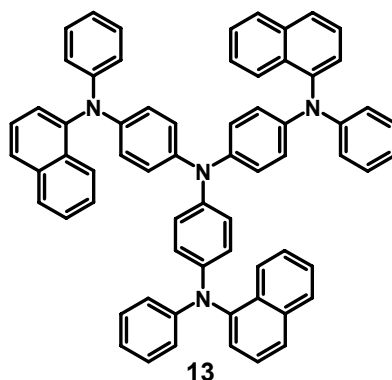


Abbildung 3.87: Abgebildet ist die Strukturformel des Lochleiters 4,4',4''-Tris(1-naphthylphenylamino)triphenylamine **13** (NaphDATA).

A. Hunze *et al.* arbeiten mit nur 0,5 nm LiF-Schichtdicke, aber eigene Versuche haben gezeigt, dass mit 1 nm dicken LiF-Schichten effizientere Leuchtdioden erhalten werden.

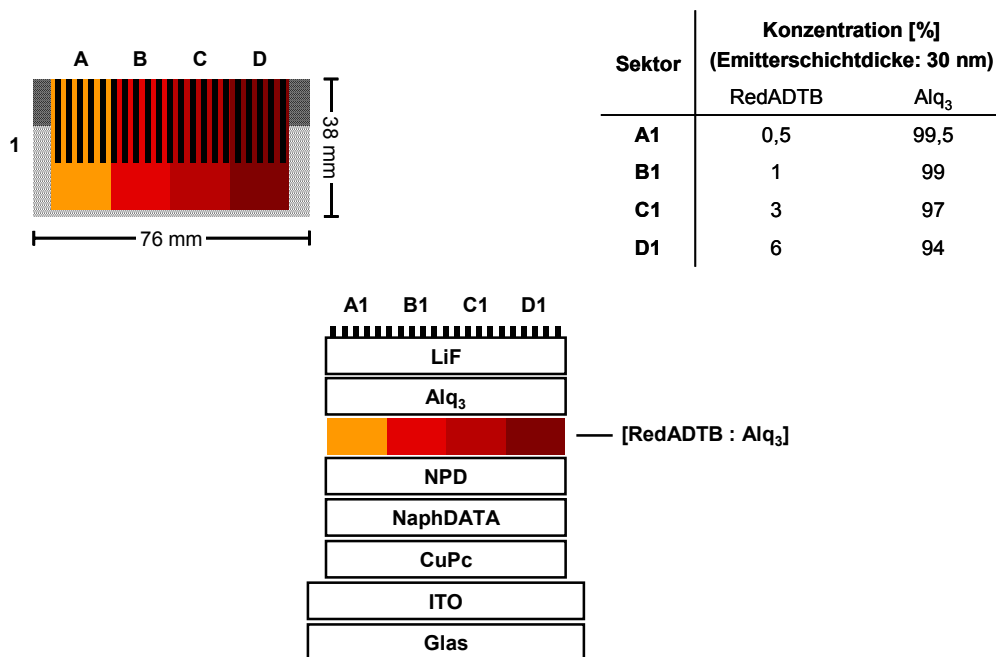


Abbildung 3.88: Schemazeichnung der kombinatorischen Sektorenbibliothek, zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzungen von RedADTB **12** und Alq₃ **6**. Links ist die Draufsicht auf das Substrat mit Skalierung abgebildet. In der Legende rechts ist die Sektorzusammensetzungen aufgeführt. Die Zeichnung in der Mitte zeigt die Schichtabfolge in der Leuchtdiode:

ITO / 5 nm CuPc / 55 nm NaphDATA / 5 nm NPD / 30 nm [RedADTB : Alq₃] / 30 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

Dabei wird das Verhältnis RedADTB **12**: Alq₃ **6** über Coverdampfen wie folgt eingestellt: [0,5:99,5] (**Sektor A**), [1:99] (**B**), [3:97] (**C**) und [6:94] (**D**). Die Abbildung gibt nur den Aufbau, nicht das Verhältnis der Schichtdicken zueinander wieder.

Die Charakterisierung der Leuchtdioden zeigt, dass die mit dem geringsten RedADTB **12**-Anteil von 0,5 % (**Sektor A1**) mit Abstand am effizientesten sind (Abbildung 3.89, Tabelle 3.19).

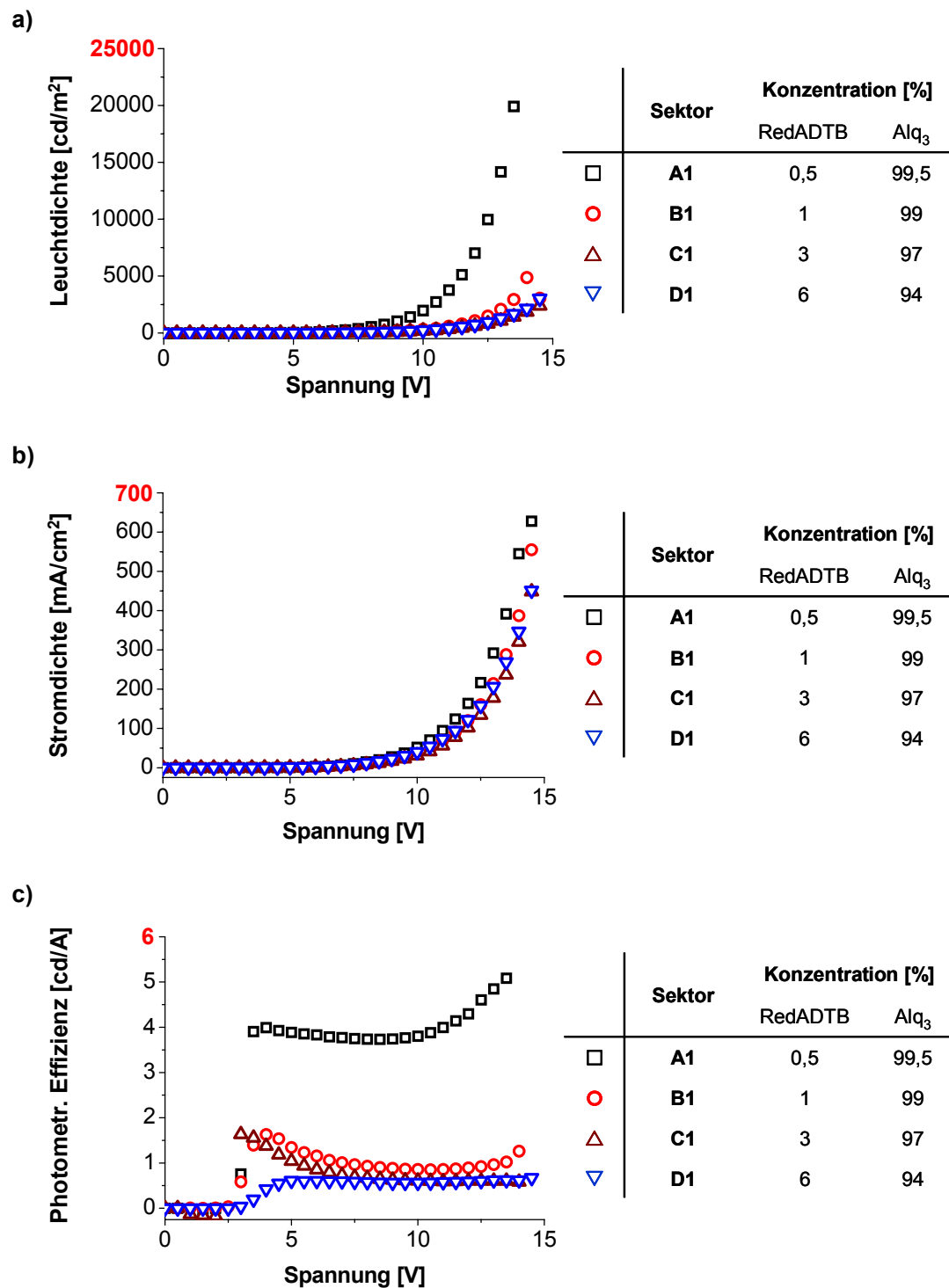


Abbildung 3.89: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren **A1** bis **D1** zur Untersuchung der Emittereffizienzen der unterschiedlichen RedADTB 12/ Alq₃ 6 Zusammensetzungen der Emitterschicht. Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Die effizientesten Leuchtdioden sind in Sektor **A1** zu finden.

Der Onset liegt bei ca. 3 V, erreichen aber ihre maximale Effizienz erst bei 13,5 V, was für einen Einsatz eine sehr hohe Spannung bedeutet. Betrachtet man die Leuchtdichte/Spannungs- und Stromdichte/Spannungs-Kurven (Abbildung 3.89) erkennt man, dass in allen Fällen die Kurve nahezu linear ansteigt. Dies entspricht einer relativ konstanten Effizienz der Leuchtdioden unabhängig von der angelegten Spannung. Die Leuchtdioden mit 0,5 % RedADTB **12** (Sektor **A1**) besitzen die Effizienz von ca. 4 cd/A schon bei ca. 3,5 V. Diese Effizienz wird während der Spannungszunahme nahezu konstant gehalten. Nur gegen Ende der Messung nimmt die Leuchtdichte stärker zu, was einen geringen Anstieg der Effizienz zur Folge hat. Die übrigen Dioden zeigen ein ähnliches konstantes Verhalten der Effizienzen, mit dem Unterschied, dass die maximale Effizienz bei niedrigen Spannungen erreicht wird, dann etwas abfällt und bis zum Ende der Messung relativ konstant bleibt. Aus Abbildung 3.89 geht klar hervor, dass es einen großen Unterschied in den Eigenschaften zwischen den Leuchtdioden mit einem RedADTB **12**-Anteil von 0,5 und 1 % (Sektor **A1** und **B1**) gibt. Die Leuchtdioden mit einem RedADTB **12**-Anteil über 0,5 % sind nahezu identisch in ihren Effizienzen. Dies zeigt, dass sehr effiziente organische Leuchtdioden nur hergestellt werden können, wenn der sehr geringe Emitter-Anteil äußerst genau eindotiert wird. Denn sollte zuviel Emitter aufgedampft werden leidet die Effizienz der Dioden schon bei sehr kleinen Abweichungen. Aus Tabelle 3.19 kann noch mal deutlich entnommen werden, dass die Effizienz der Leuchtdioden über einen großen Bereich konstant bleibt.

Tabelle 3.19: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 1**
ITO / 5 nm CuPc / 55 nm NaphDATA / 5 nm NPD / 30 nm [RedADTB : Alq₃] /
30 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al
bei den Leuchtdichten 100 und 1000 cd/m².

Sektor	Konzentration [%]		bei 100 cd/m ²		bei 1000 cd/m ²	
	RedADTB	Alq ₃	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	0,5	99,5	3,8	6,0	3,7	8,9
B1	1	99	0,9	8,1	0,9	11,9
C1	3	97	0,7	8,9	0,6	12,8
D1	6	94	0,6	8,6	0,6	12,6

Elektrolumineszenzmessungen (Abbildung 3.90) an den Leuchtdioden mit unterschiedlichem RedADTB **12**-Anteil in Alq₃ **6** zeigen, dass Alq₃ **6** immer mitleuchtet, der Anteil der grünen Emission nimmt aber im Vergleich zur roten Emission mit abnehmender RedATB **12**-Konzentration ab (Abbildung 3.90). Der geringste Anteil an grüner Alq₃ **6**-Emission bezogen auf die rote Emission ist daher bei einer RedADTB **12**-Konzentration von 0,5 % (**A1**) zu sehen.

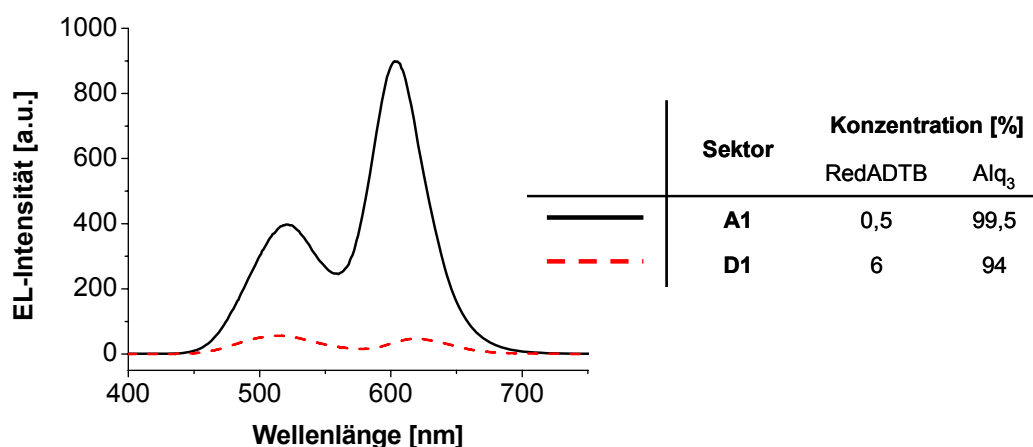


Abbildung 3.90: Elektrolumineszenzspektren der Sektoren **A1** und **D1** mit einem RedADTB **12**: Alq₃ **6** Verhältnis von [0,5:99,5] und [6:94]. Aufgenommen bei einer Spannung von 7 V.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, dass den organischen Leuchtdioden die Elektronentransportschicht Alq₃ **6** als Rekombinationszone zur Verfügung steht. Dies ist möglich, wenn die Löcher nicht in der Emitterschicht blockiert werden.

Ein Beweis, dass die Rekombinationszone nicht allein in der Emitterschicht liegt, ist, dass bei Leuchtdioden mit einer RedADTB **12**-Konzentration von 6 % in Alq₃ **6**, mit zunehmender Spannung der grüne Anteil an der Emission stärker zu nimmt als die rote Emission (Abbildung 3.91).

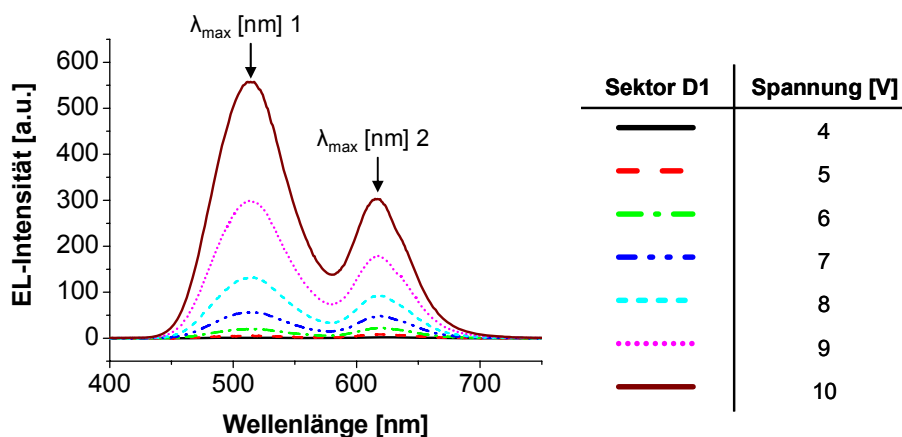


Abbildung 3.91: Elektrolumineszenzspektren des Sektors **D1** in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

Bei niedrigen Spannungen von bis zu 6 V, überwiegt der rote Anteil. Wird die Spannung weiter erhöht, wächst der grüne Anteil stärker an und überwiegt schließlich bei Spannungen oberhalb von 6 V (Abbildung 3.92).

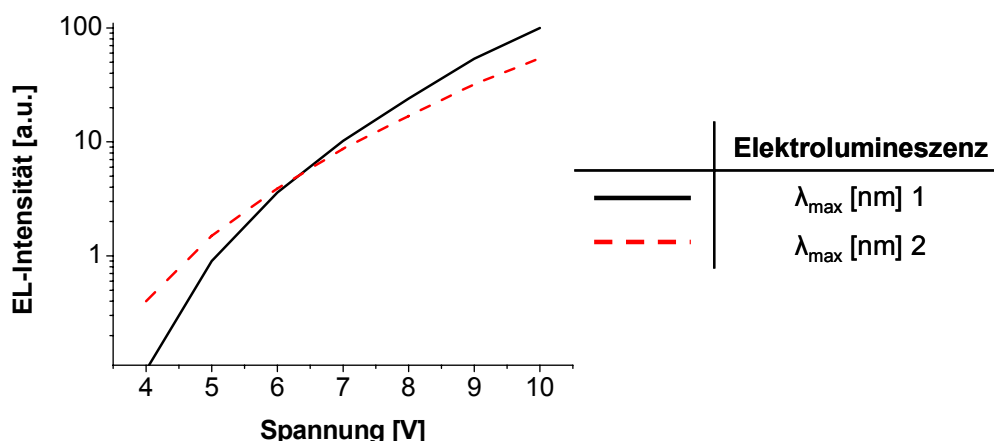


Abbildung 3.92: Auftragung der Maxima der Elektrolumineszenz gegen die angelegte Spannung des Sektors **D1** in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

In Tabelle 3.20 sind sowohl die Wellenlängen der maximalen Intensitäten und die Intensitäten relativ zueinander zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die Maxima bei zunehmender Spannung bei der gleichen Wellenlänge bleiben. Der sich verändernde Farbeindruck resultiert aus den sich verändernden Intensitätsverhältnis. Die Zunahme des Grünanteils lässt sich dadurch erklären, dass bei zunehmender Spannung sich vermehrt Excitonen in der Alq₃ 6-Elektronentransportschicht bilden. Von Vorteil wäre dieses Verhalten, wenn die Farbe der Leuchtdiode klarer über die Spannung geregelt werden könnte.

Tabelle 3.20: Abhängigkeit der maximalen Wellenlänge λ_{\max} und der Intensität der Elektrolumineszenz des Sektors **D1** von der angelegten Spannung.

Spannung [V]	Elektrolumineszenz			
	λ_{\max} [nm] 1	Intensität [a.u.]	λ_{\max} [nm] 2	Intensität [a.u.]
4	515	0,1	620	0,4
5	516	0,9	620	1,5
6	516	3,6	619	3,9
7	514	10,2	619	8,7
8	513	24,0	618	16,9
9	513	53,6	618	32,1
10	514	100,0	615	54,0

Bei der Betrachtung der Lage der Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Konzentration des Emitters (Tabelle 3.21) zeigt sich, ähnlich wie bei DCM **9**, dass das Maximum mit abnehmender RedADTB **12**-Konzentration zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist. Diese Verschiebung ist nicht ganz so stark ausgeprägt, wie bei DCM **9**, so dass RedADTB **12** bezüglich der roten Emission gegenüber DCM **9** bevorzugt ist.

Tabelle 3.21: Abhängigkeit der maximalen Wellenlänge λ_{\max} der Elektrolumineszenz von der RedADTB **12**-Konzentration in den unterschiedlichen Sektoren.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz λ_{\max} [nm]
	RedATDB	Alq ₃	
A1	0,5	99,5	520
			603
B1	1	99	518
			612
C1	3	97	515
			618
D1	6	94	513
			618

Zusammenfassend lässt sich über den Emitter [1,3-bis[5-(diphenylamino)-2-thienyl]-1,3-propanedionato- κ O, κ O']difluoro-boron **12** (RedADTB) sagen, dass er für einen roten Fluoreszenzemitter ein klares Rot emittiert und sich effiziente Leuchtdioden mit diesem Emitter herstellen lassen. Allerdings ist diese Substanz nur schwer handhabbar, da kleine Abweichungen vom idealen Gast/Matrix-Verhältnis schon große Schwankungen in der Effizienz der Leuchtdioden hervorrufen. Des Weiteren war es in diesem Experiment nicht möglich eine Leuchtdiode ohne Emission von Alq₃ **6** herzustellen, was sich unter Umständen durch das zusätzliche Aufdampfen einer lochblockenden Schicht und dem entsprechendem Ersatz der Alq₃ **6**-Matrix beheben ließe. Dies müsste aber mit weiteren Experimenten untersucht werden.

3.2.2.3 Einfluss der Emitter/Matrix-Zusammensetzung und Schichtabfolge am Beispiel des roten Fluoreszenzemitters [1,2'-Bisthienylbenzo[c]thiophen]-5,5'-diamin-N,N'-di-(di-2,4-trifluoromethyl)phenyl-N,N'-diphenyl (DTITNPD)

Dass die Probleme, die sich mit RedADTB **12** gezeigt haben, für Thiophenverbindungen lösbar sind, kann an der Verbindung [1,2'-Bisthienylbenzo[c]thiophen]-5,5'-diamin-N,N'-di-(di-2,4-trifluoromethyl)phenyl-N,N'-diphenyl **14** (DTITNPD) (Abbildung 3.93) gezeigt werden. Diese Verbindung wurde am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I von Roman Kisselev synthetisiert und in seiner Dissertation¹⁵⁶ beschrieben.

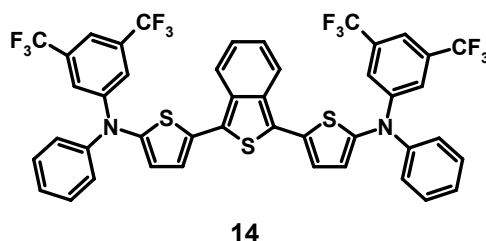


Abbildung 3.93: Strukturformel des roten Fluoreszenzemitters [1,2'-Bisthienylbenzo[c]thiophen]-5,5'-diamin-N,N'-di-(di-2,4-trifluoromethyl)phenyl-N,N'-diphenyl **14** (DTITNPD).

Analog wie für DCM **9** wurden auch für DTITNPD **14** Photolumineszenzspektren in THF-Lösung und im Feststoff in Form von einem aufgedampften Film untersucht. Es zeigt sich, dass das Maximum der Fluoreszenz des Feststoffes bathochrom um 28 nm verglichen mit dem Lösungsmittelspektrum verschoben ist (Abbildung 3.94).

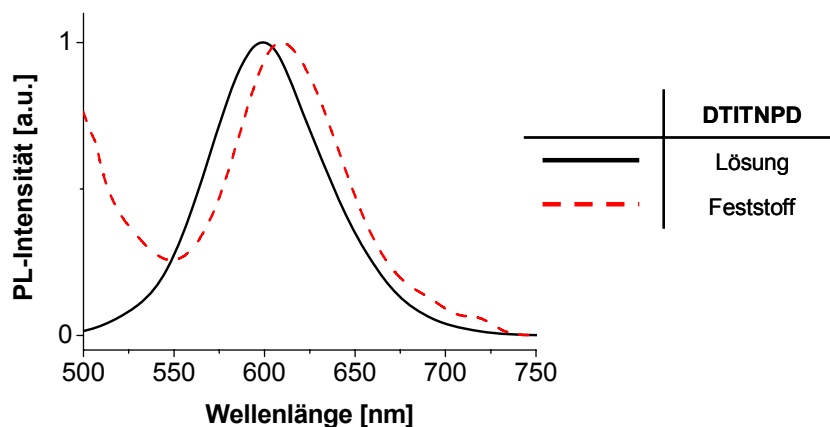


Abbildung 3.94: Normierte Photolumineszenzspektren des DTITNPD **14** sowohl in THF-Lösung als auch im Feststoff.

Somit liegt das Maximum der Photolumineszenz in Lösung bei 585 und im Feststoff bei 613 nm. Damit ist diese Verschiebung nicht so ausgeprägt, wie bei DCM **9**, was darauf hindeutet, dass der Einfluss der Konzentration von DTITNPD **14** auf die Farbe in einem Gast/Matrix System nicht so ausgeprägt sein dürfte.

Ebenso wie in den vorhergehenden Experimenten ist das erste kombinatorische Experiment (Abbildung 3.95) mit DTITNPD **14** das Aufdampfen von Sektoren mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung von DTITNPD **14** und Alq₃ **6**, welches später wieder als Matrix dienen soll.

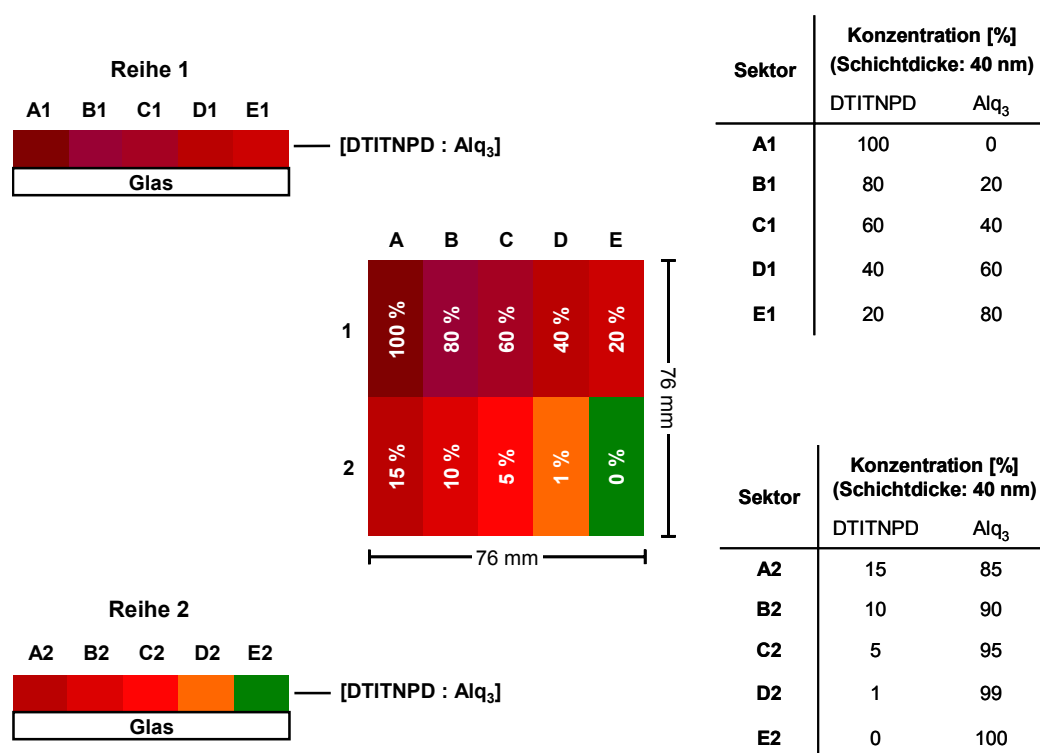


Abbildung 3.95: Kombinatorische Sektorenbibliothek zur Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung von DTITNPD **14** und Alq₃ **6** auf die Photolumineszenz. Dazu werden verschiedene Sektoren mit unterschiedlichem Konzentrationsverhältnis von Alq₃ **6** und DTITNPD **14**, durch Coverdampfen hergestellt. Die Legenden auf der rechten Seite geben das Verhältnis der einzelnen Sektoren wieder.

Für dieses Experiment wird die Maske verwendet, die eine Öffnung von 1/10 der Substratfläche hat. In den auf diese Weise erzeugten zehn Sektoren wird die Zusammensetzung von DTITNPD **14** und Alq₃ **6** variiert. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Kompositionen werden zwei Referenzsektoren für die Substanzen aufgedampft, für DTITNPD **14** der Sektor **A1** und für Alq₃ **6** der Sektor **E2**. Der

Aufdampfprozess beginnt bei einem Druck von $2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar. Das reine DTITNPD **14** wird bei ca. 230 °C aufgedampft, so dass eine Aufdampfrate von 0,5 nm/s am Sensor an der Quelle erreicht wurde. Um beim Coverdampfen das entsprechende Verhältnis mit Alq₃ **6** einzustellen wird die Aufdampfrate entsprechend angepasst.

Die optische Charakterisierung des Experiments ergibt (Abbildung 3.96), für hohe Konzentrationen zwischen 60 und 100 % an DTITNPD **14** (Sektoren **C1** und **A1**) ist kaum bzw. keine Fluoreszenz zu erkennen. Die Anregungswellenlänge lag bei diesem Experiment wiederum bei 390 nm dem Absorptionsmaximum von Alq₃ **6**. Mit abnehmendem DTITNPD **14**-Anteil, nimmt die Photolumineszenz des Emitters zu und weist die höchste Intensität bei einem Prozent in Sektor **D2** auf.

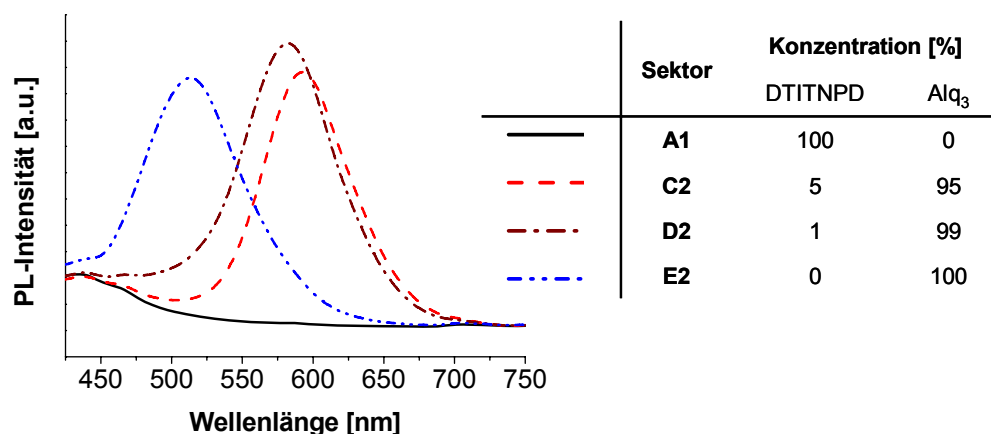


Abbildung 3.96: Photolumineszenzspektren der coverdampften Sektoren **A1**, **C2**, **D2** und **E2**. Die Anregungswellenlänge lag in diesem Fall bei 390 nm, was dem Absorptionsmaximum von Alq₃ **6** entspricht.

Ähnlich wie bei den übrigen untersuchten roten Fluoreszenzemittern wird eine geringfügige Abhängigkeit des Maximums der Emissionswellenlänge von der Emittierkonzentration festgestellt (Tabelle 3.22). Bei abnehmender Emittierkonzentration nimmt die Möglichkeit der Moleküle zu aggregieren und damit einen niedrigeren Energiezustand zu erreichen ab, was dazu führt, dass die Maximale Emissionswellenlänge sich zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Demzufolge gilt auch für diesen Emittier, dass für den Einsatz in Leuchtdioden ein Kompromiss zwischen Emissionsfarbe und der Intensität gefunden werden muss.

Vergleicht man die maximale Emissionswellenlänge der bisher eingesetzten roten Fluoreszenzemitter bei einer Konzentration von 5 %, zeigt sich, dass RedADTB **12** mit 622 nm am weitesten im roten Bereich liegt, gefolgt von DCM **9** mit einem Maximum von 605 nm und schließlich DTITNPD **14** mit einem Maximum von 593 nm.

Tabelle 3.22: Abhängigkeit des Photolumineszenzmaximums λ_{\max} von der DTITNPD **14**-Konzentration dotiert in Alq₃ **6** in den Sektoren **A1 – E1** und **A2 – E2**.

Sektor	Konzentration [%]		Photolumineszenz
	DTITNPD	Alq ₃	λ_{\max} [nm]
A1	100	0	-
B1	80	20	-
C1	60	40	592
D1	40	60	605
E1	20	80	601
A2	15	85	606
B2	10	90	596
C2	5	95	593
D2	1	99	582
E2	0	100	513

Im ersten Einsatz von DTITNPD **14** wird, trotz der Erkenntnisse, die man aus dem Vorversuch erhalten hat, auch die reine Substanz als Emitter eingesetzt, um besser die Einflüsse der unterschiedlichen Schichten auf die Leuchtdiode untersuchen zu können.

Das Ziel dieses Experimentes ist es, den Einfluss der unterschiedlichen Funktionsschichten, wie Lochleiter, Lochblocker und Elektronenleiter, auf die Charakteristika der Leuchtdiode zu untersuchen. Dazu werden Leuchtdioden mit unterschiedlichem Schichtaufbau mit Hilfe der kombinatorischen Aufdampftechnik hergestellt. Um dies möglichst effizient zu gestalten, wird eine ausgeklügelte Sektorenbibliothek entwickelt (Abbildung 3.97). In dieser kombinatorisch

hergestellten Sektorenbibliothek entstehen unter identischen Bedingungen aufgedampfte Sektoren mit unterschiedlichem Schichtaufbau.

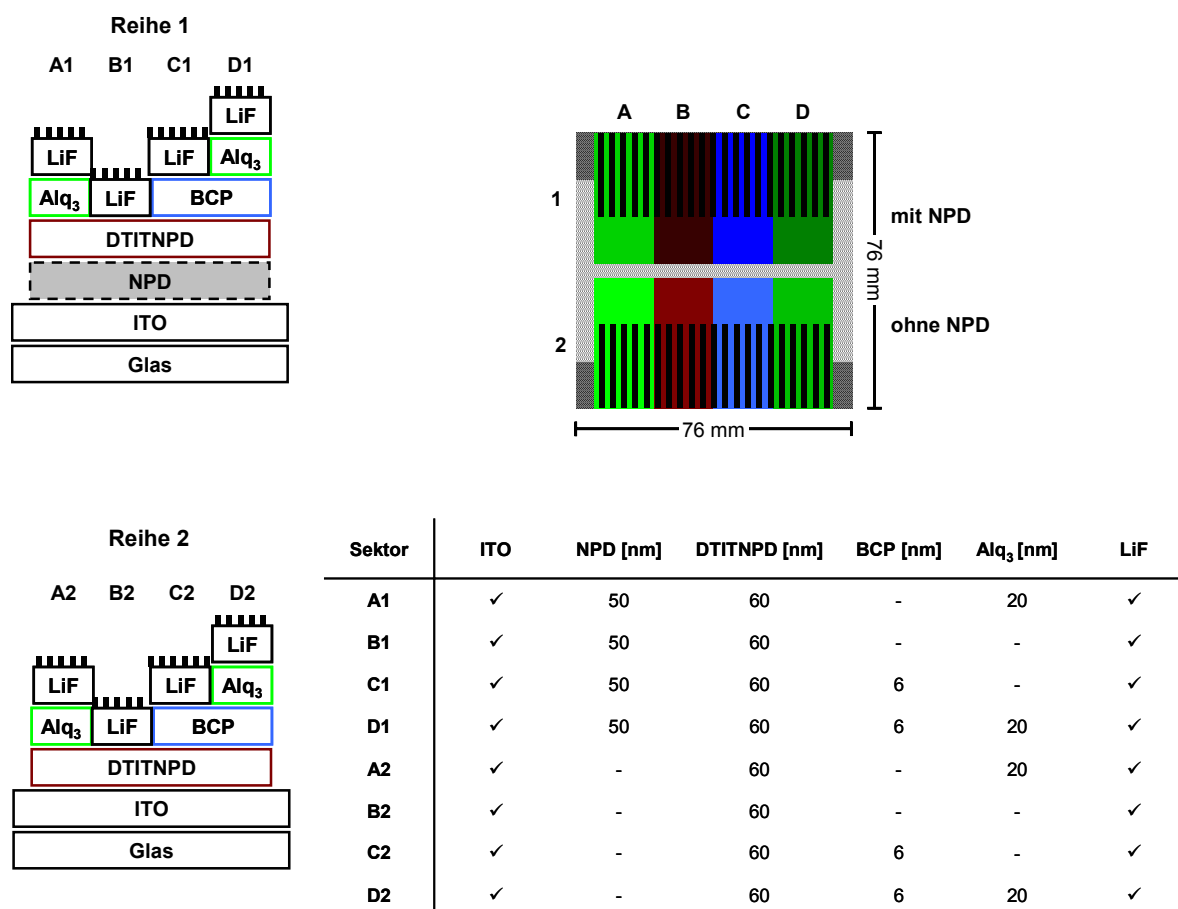


Abbildung 3.97: Schemazeichnung der kombinatorischen Sektorenbibliothek des Emitters DTITNPD 14 mit systematisch variierendem Schichtaufbau.

Links oben: schematische Darstellung des Diodenaufbaus der **Reihe 1**, jeweils mit NPD 4:

A1: ITO / 50 nm NPD / 60 nm DTITNPD / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al,

B1: ITO / 50 nm NPD / 60 nm DTITNPD / 1 nm LiF / Al,

C1: ITO / 50 nm NPD / 60 nm DTITNPD / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al,

D1: ITO / 50 nm NPD / 60 nm DTITNPD / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

Links unten: **Reihe 2**, hier wird auf die NPD 4-Schicht verzichtet:

A2: ITO / 60 nm DTITNPD / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al,

B2: ITO / 60 nm DTITNPD / 1 nm LiF / Al,

C2: ITO / 60 nm DTITNPD / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al,

D2: ITO / 60 nm DTITNPD / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

Rechts oben: Draufsicht auf das Substrat mit Sektoreinteilung und Maßstab.

Rechts unten: Legende der organischen Schichten mit Schichtdickenangabe.

Der Entwicklung dieses Experiments liegt zugrunde, die Auswirkungen der verschiedenen Schichten auf die Eigenschaften der Leuchtdiode zu untersuchen.

Dazu wurde im ersten Schritt eine Hälfte (**Reihe 1**) des Substrates durch eine halboffene Maske mit dem Lochleiter NPD **4** bedampft, da Thiophenverbindungen gute Lochleitereigenschaften haben, wird überprüft, ob eine zusätzliche Lochtransportschicht überhaupt notwendig ist. Auch wenn hier in Kauf genommen wird, dass Verluste durch Quenchprozesse an der ITO-Anode entstehen. Im zweiten Schritt wurde gleichmäßig über das gesamte Substrat der Emitter aufgedampft. Die lochblockende Schicht wurde mit Hilfe der offenen Maske und der Blende unterhalb des Substrates aufgedampft. Die Blende wurde halb geöffnet und die freiliegende Substrathälfte mit dem Lochblocker BCP **5** bedampft. Bezüglich der NPD **4**-Schicht ist die Fläche, die bedampft wurde um 90° gedreht, so dass die Sektoren **C1**, **C2**, **D1** und **D2** mit BCP **5** bedampft wurden. Für Alq₃ **6** wurde eine ähnliche Vorgehensweise gewählt, allerdings war hier die Blende nur noch zu ¼ geöffnet. In diesem Schritt wurden zunächst die Sektoren **D1** und **D2** gleichzeitig bedampft. Anschließend wurde das Substrat um 180° gedreht und Sektor **A1** und **A2** bedampft. In den letzten Schritten wurde LiF auf das gesamte Substrat und Al durch die Maske für die Kontakte aufgedampft. Auf diese Weise erhält man acht verschiedene Sektoren mit folgendem Leuchtdiodenaufbau:

A1: ITO / 50 nm NPD / 60 nm DTITNPD / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al;

B1: ITO / 50 nm NPD / DTITNPD 60 nm / LiF 1 nm / Al;

C1: ITO / 50 nm NPD / 60 nm DTITNPD / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al;

D1: ITO / 50 nm NPD / 60 nm DTITNPD / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al;

A2: ITO / 60 nm DTITNPD / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al;

B2: ITO / 60 nm DTITNPD / 1 nm LiF / Al;

C2: ITO / 60 nm DTITNPD / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al;

D2: ITO / 60 nm DTITNPD / 6 nm BCP / 20 nm Alq₃ / 1 nm LiF / Al.

Die Auswertung der Leuchtdioden der **Reihe 1** (Abbildung 3.98) ergibt, dass die hellsten Leuchtdioden, die mit der Elektronentransportschicht Alq₃ **6** Sektor **A1** bzw. die mit der Lochblockierschicht BCP **5** Sektor **C1** sind. Die Kombination der beiden Schichten in einem Leuchtdiodenaufbau Sektor **D1** schneidet vergleichsweise ineffizient im Hinblick auf die Leuchtdichte ab.

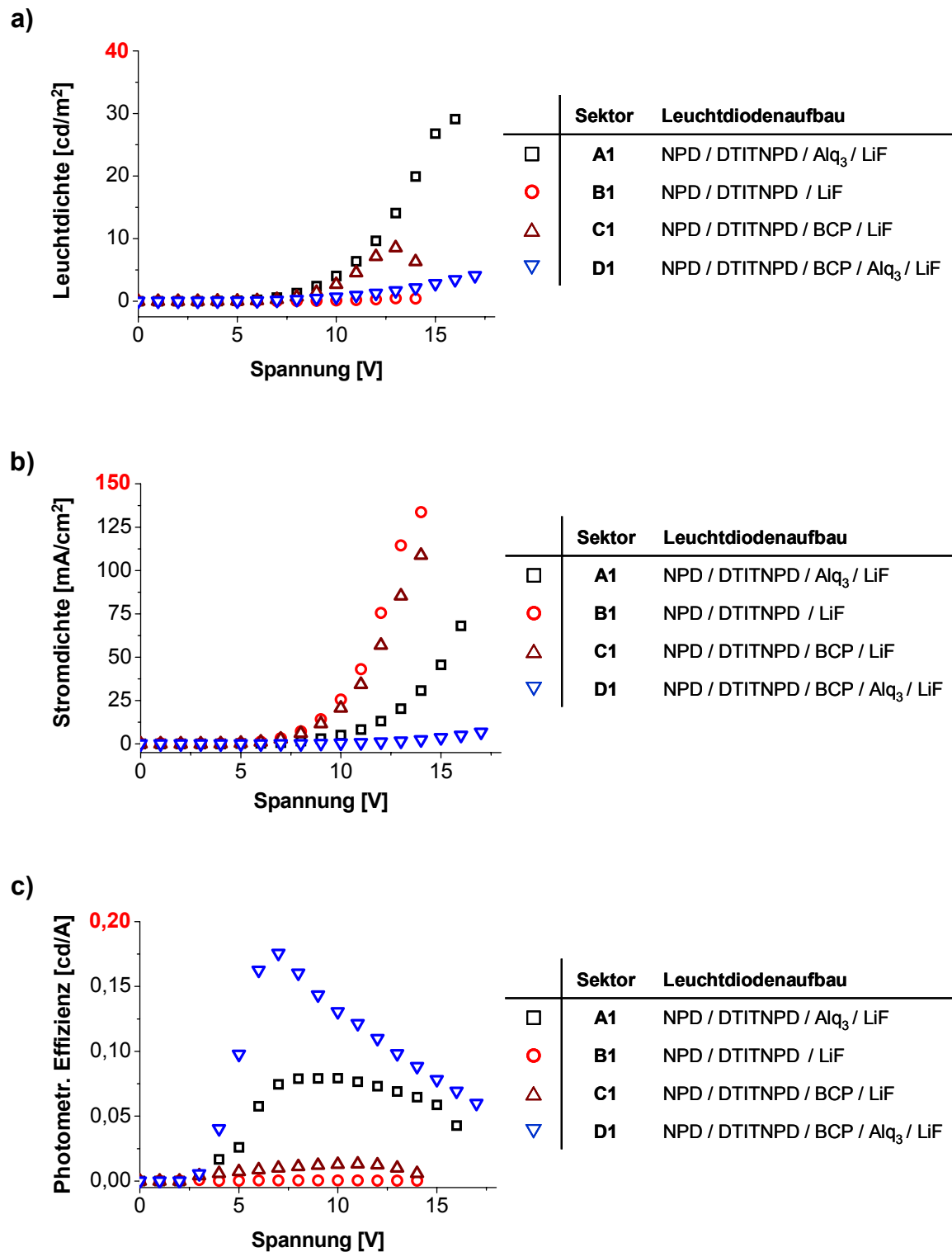


Abbildung 3.98: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren **A1** bis **D1**, mit unterschiedlichem Leuchtdiodenaufbauten.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Die effizientesten Leuchtdioden sind in Sektor **D1** zu finden.

Berücksichtigt man allerdings noch die Stromdichte, so sind die Leuchtdioden mit der Lochblocker- und der Elektronentransportschicht die Effizientesten, da die Stromdichte bei diesen Leuchtdioden sehr gering ist. Das führt zu der Annahme, dass, da der Onset für die Dioden gleich ist und damit die Injektion von Strom in diese Leuchtdioden gleich schwer ist, der Ladungstransport der ausschlaggebende Faktor ist, der durch beide organische Schichten (BCP **5** und Alq₃ **6**) im Sektor **D1** erschwert wird. Die Lochblockierschicht BCP **5** hält aber die Löcher in der Emitterschicht, so dass, im Vergleich zu den übrigen Leuchtdioden in den Sektoren **A1** – **C1**, vermehrt Excitonen in der Emitterschicht gebildet werden. Im Gegensatz dazu, ist der Ladungstransport über BCP **5** ohne Alq₃ **6** (Sektor **C1**) aufgrund des niedrigeren LUMOs von 3,2 eV (DTITNPD **14** besitzt ein LUMO von 2,79 eV¹⁵⁶) erleichtert, es fließen mehr Ladungen bei gleichem Potential, so dass sich insgesamt mehr Excitonen bilden, was schließlich dazu führt, dass die Leuchtdiode heller mit einer Effizienz von 0,01 cd/A bei 1 cd/m² und einer Spannung von 8,5 V (Tabelle 3.23) leuchtet. Bei den Leuchtdioden mit Alq₃ **6** (Sektor **A1**) als Elektronentransportschicht direkt auf der Emissionsschicht ist der Transport von Ladungen wegen der höheren Schichtdicke im Vergleich zum Sektor **C1** langsamer, der Transport der Elektronen zur Emitterschicht ist aufgrund der Eigenschaften von Alq₃ **6** problemlos und, wie im Vorversuch gezeigt, gibt es einen Energieübertrag von Alq₃ **6** auf DTITNPD **14**. Des Weiteren funktioniert Alq₃ **6** in diesem System wahrscheinlich als Lochblocker (das HOMO von DTITNPD **14** liegt bei ca. 5,06 eV und das von Alq₃ **6** bei 6,0 eV), so dass diese Leuchtdioden am hellsten sind mit einer Effizienz von 0,08 cd/A bei 1 cd/m² und einer Spannung von 7,7 V. Bei den Leuchtdioden ohne Lochblocker- und Elektronentransportschicht, wandern die Löcher mehr oder weniger unbeeinflusst durch die organischen Schichten zur Kathode, nur sehr vereinzelt bilden sich Excitonen in der DTITNPD **14**-Schicht und es entsteht ein schwaches leuchten. Eine Aufstellung der Effizienzen ist in Tabelle 3.23 zusammengefasst, bei verschiedenen Leuchtdichten den Leuchtdichten von 0,1 und 1 cd/m².

Tabelle 3.23: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 1** mit systematisch variierenden Schichtaufbau und reinem DTITNPD **14** als Emitttermaterial bei den Leuchtdichten 0,1 und 1 cd/m².

Sektor	bei 0,1 cd/m ²		bei 1 cd/m ²	
	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	0,04	5,4	0,08	7,7
B1	0,0002	9,8	-	-
C1	0,009	6,0	0,01	8,5
D1	0,18	6,6	0,12	11,2

Die Elektrolumineszenzspektren (Abbildung 3.99) ergeben eine schwache Abhängigkeit der Lage der Emissionsmaxima von den aufgedampften Schichten. So sind die Maxima der Leuchtdioden, deren Aufbau die Elektronentransportschicht Alq₃ beinhaltet, also Sektor **A1** und **D1**, wenig zu niedrigeren Wellenlängen verschoben.

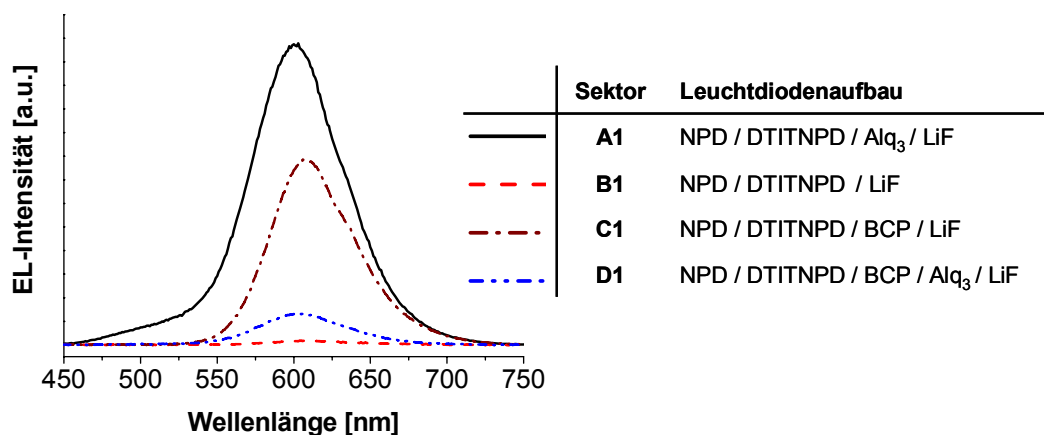


Abbildung 3.99: Elektrolumineszenzspektren der DTITNPD **14**-Leuchtdioden mit systematisch variierenden Schichtabfolgen, mit NPD **4**. Die Spektren wurden bei einer Spannung von 12 V aufgenommen.

Die Emissionsmaxima der Leuchtdioden der Sektoren **A1** und **D1** liegen bei 603 nm und 604 nm, die Sektoren ohne Alq₃ **B1** und **C1** bei 608 nm und 606 nm (Tabelle 3.24).

Tabelle 3.24: Elektrolumineszenzmaxima der DTITNPD **14**-Leuchtdioden mit systematisch variierenden Schichtabfolgen.

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	Elektrolumineszenz
		λ_{\max} [nm]
A1	NPD / DTITNPD / Alq ₃ / LiF	603
B1	NPD / DTITNPD / LiF	608
C1	NPD / DTITNPD / BCP / LiF	606
D1	NPD / DTITNPD / BCP / Alq ₃ / LiF	604

Die Charakterisierung der **Reihe 2**, hier wurde im Leuchtdiodenaufbau auf NPD **4** verzichtet, gestaltet sich schwieriger (Abbildung 3.100). Die Leuchtdichte der Dioden ist so niedrig, dass am unteren Detektionslimit gemessen wurde. Dennoch zeigt sich, dass der Onset der Leuchtdiode ohne NPD **4** bei höherer Spannung verglichen mit dem der Leuchtdioden mit NPD **4** liegt. Der höhere Onset und die insgesamt relativ niedrige Stromdichte der Leuchtdioden ohne NPD **4** deutet darauf hin, dass die Lochinjektion direkt in das DTITNPD **14** mit dem HOMO ca. 5,06 eV¹⁵⁶ erschwert ist.

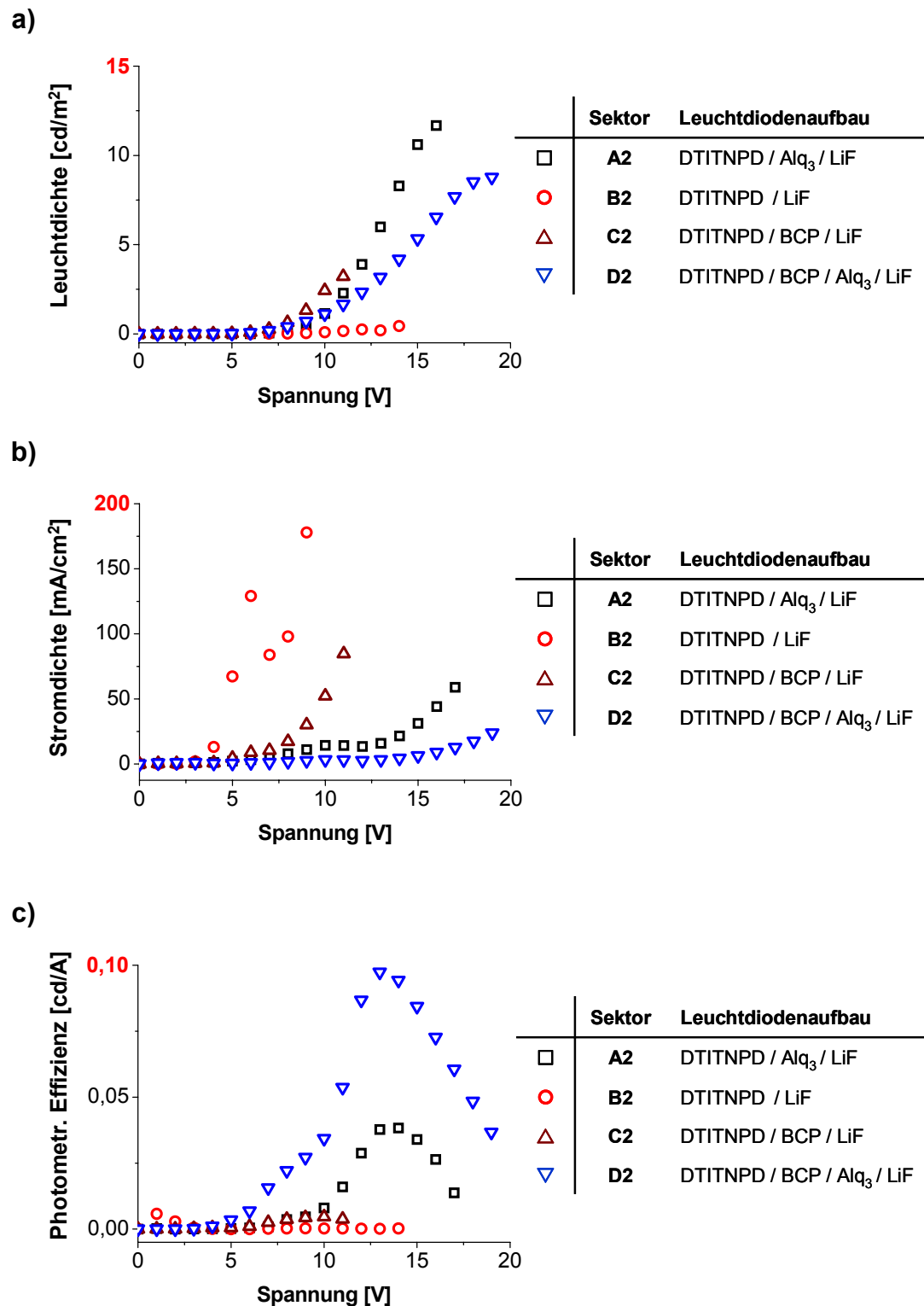


Abbildung 3.100: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren A2 bis D2, mit systematisch variierenden Leuchtdiodenaufbauten, in Reihe 2, ohne NPD 4.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Die effizientesten Leuchtdioden sind in Sektor D2 zu finden.

In Tabelle 3.25 sind die Effizienzen und die entsprechenden Spannungen bei 0,1 und 1 cd/A der einzelnen Sektoren zusammengestellt. Die schlechten Effizienzen von 0,007 – 0,03 cd/A bei 1 cd/m² und Spannungen von 9 – 10 V belegen, dass ohne lochleitende Schicht nur ineffiziente Leuchtdioden hergestellt werden können.

Tabelle 3.25: Effizienzen der Leuchtdioden der **Reihe 2** mit systematisch variierenden Schichtaufbau und reinem DTITNPD **14** als Emittiermaterial bei den Leuchtdichten 0,1 und 1 cd/m².

Sektor	bei 0,1 cd/A		bei 1 cd/A	
	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A2	0,002	7,2	0,007	9,8
B2	0,0002	10,1	-	-
C2	0,001	6,1	0,004	8,6
D2	0,01	6,4	0,03	9,7

Die Elektrolumineszenzkurven (Abbildung 3.101) der Leuchtdioden mit dem systematisch variierenden Schichtabfolgen aber ohne NPD **4** (**A2** – **D2**) zeigen, dass der Einfluss der Alq₃ **6**-Schichten viel ausgeprägter ist als in den Leuchtdioden der Sektoren **A1** und **D1**.

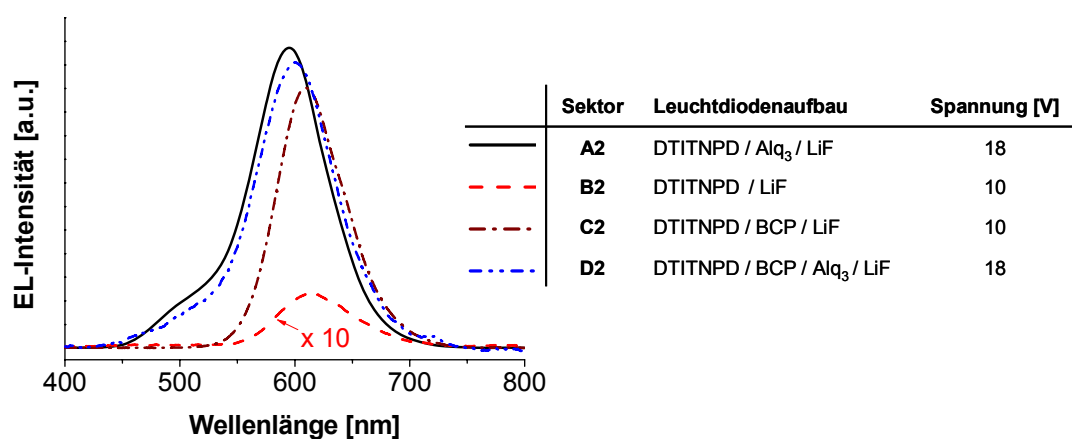


Abbildung 3.101: Elektrolumineszenzspektren der DTITNPD **14**-Leuchtdioden mit systematisch variierenden Schichtaufbau und reinem DTITNPD **14** als Emittiermaterial, ohne NPD **4**.

Die Wellenlänge Emissionsmaxima der Leuchtdioden mit Alq₃ **6** Sektoren **A2** und **D2** sind viel stärker in den niedrigwelligen Bereich mit dem Maximum bei 595 bzw.

598 nm. Wie bei den Leuchtdioden mit NPD **4**, liegt auch hier vermutlich eine Verschiebung der Rekombinationszone vor und da in diesen Sektoren eine zusätzliche Alq₃ **6**-Emission bei ca. 500 nm auftritt, verschiebt sich die Rekombinationszone innerhalb der Emitterschicht in Richtung der Kathode.

Tabelle 3.26: Elektrolumineszenzmaxima der DTITNPD **14**-Leuchtdioden mit systematisch variierenden Schichtabfolgen, ohne NPD **4**.

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	Elektrolumineszenz
		λ_{\max} [nm]
A2	DTITNPD / Alq ₃ / LiF	595
B2	DTITNPD / LiF	612
C2	DTITNPD / BCP / LiF	611
D2	DTITNPD / BCP / Alq ₃ / LiF	598

Die systematische Variation der Funktionsschichten in den untersuchten Leuchtdioden hat gezeigt, dass trotz der Lochleitereigenschaften der Thiophene, die Leuchtdioden ohne NPD **4**-Schicht sehr ineffizient leuchten. Des Weiteren zeigte sich, dass das Maximum der Emissionswellenlänge nicht nur von der verwendeten Emitterschicht abhängig ist, sondern auch von den benachbarten Schichten beeinflusst wird. Dass die Leuchtdioden mit der reinen DTITNPD **14**-Emitterschicht nicht effizient leuchten, deutete sich bereits aufgrund des Vorversuchs an.

Wie der Vorversuch schon gezeigt hat, ist der Einsatz von DTITNPD **14** ohne Matrix nicht sehr effektiv, so dass im folgenden Versuch DTITNPD **14** mit Matrix eingesetzt wird. Aufbauend auf dem Experiment mit den systematisch variierenden Funktionsschichten, wird ein weiteres kombinatorisches Experiment wie folgt geplant. Die Emitterschicht soll aus verschiedenen Gast/Matrix-Zusammensetzungen von DTITNPD **14** und Alq₃ **6** bestehen. Dazu werden verschiedene Sektoren mit unterschiedlichem Gast/Matrix-Verhältnis aufgedampft. Zuerst wird eine Lochtransportschicht aus NPD **4** aufgedampft, darauf die Sektoren der Emitterschicht. Auf Alq₃ **6** als Elektronentransportschicht wird verzichtet, obwohl im letzten Versuch mit diesem Aufbau die hellsten Leuchtdioden erhalten wurden, da Alq₃ **6** schon als Matrix verwendet wird. Die vorherigen Versuche mit DCM **9** und RedADTB **12**

haben gezeigt, dass es durchaus möglich ist, dass Löcher von NPD **4** über die Matrix zur Elektronentransportschicht transportiert werden und dort rekombinieren, was zu einer störenden grünen Emission von Alq₃ **6** führt. Auch auf eine Lochblockierschicht wird verzichtet, um den Einfluss dieser Schichten ausschließen zu können und um den Aufbau der Leuchtdiode einfach zu halten. Um die Verweilzeit der Ladungen in der Emitterschicht und damit die Chance zur Bildung von Excitonen zu erhöhen, wird die Emitterschichtdicke erhöht. Das Energieniveauschema des geplanten Aufbaus ist in Abbildung 3.102 zu sehen. Das HOMO- und LUMO-Niveau des DTITNPD **14** liegt innerhalb der Energielücke des Alq₃s **6**, damit ist eine Voraussetzung für einen guten Energietransfer von Matrixmaterial auf den Gast erfüllt. Das HOMO-Niveau des DTITNP **14** liegt über dem des NPDs **4**, so dass eine direkte Lochinjektion in das Emittiermaterial relativ einfach ist. Wie allerdings der vorhergehende Versuch gezeigt hat, ist die Dotierung des DTITNPD **14** in eine Matrix eine notwendige Voraussetzung, um effiziente Leuchtdioden zu erhalten.

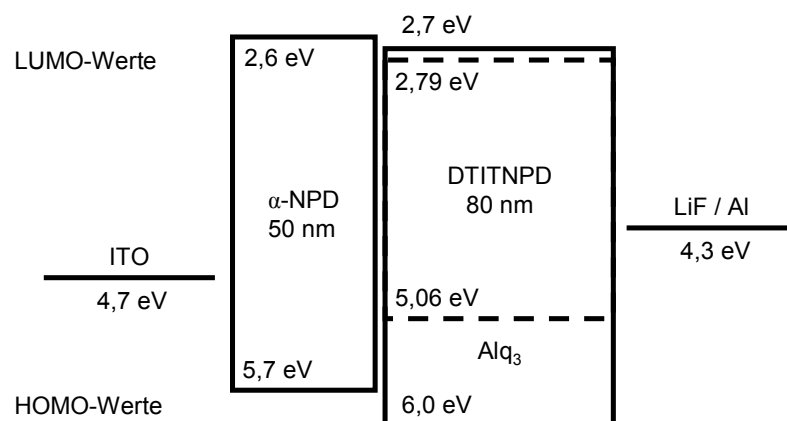


Abbildung 3.102: Energieniveauschema der Leuchtdiode

ITO / NPD / DTITNPD : Alq₃ / LiF / Al.

Energieniveaus nach M. A. Baldo et al. bzw. nach an diesem Lehrstuhl durchgeführten zykl voltammetrische Messungen.

Die kombinatorische Sektorenbibliothek (Abbildung 3.103) zur Optimierung der DTITNPD **14**-Konzentration in Alq₃ **6**, wurde hergestellt, indem zuerst 50 nm NPD **4** über die gesamte Substratfläche aufgedampft wurden. Als nächstes wurden die Sektoren mit unterschiedlichen Gast/Matrix Verhältnissen, mit einem DTITNPD **14**-Anteil von 0 bis 8 %, aufgedampft. Die Schichtdicke der Sektoren betrug durchgehend 80 nm in den Sektoren. Es wurde zusätzlich ein Referenzsektor mit reinem Alq₃ **6** aufgedampft und zwei Sektoren mit einem DTITNPD **14**-Anteil von

4 % in Alq_3 **6** und zwar Sektor **E1** und **A2** um zu überprüfen ob die Bedingungen für **Reihe 1** und **Reihe 2** vergleichbar sind. Schließlich folgten noch 1 nm LiF und die Al-Kathode.

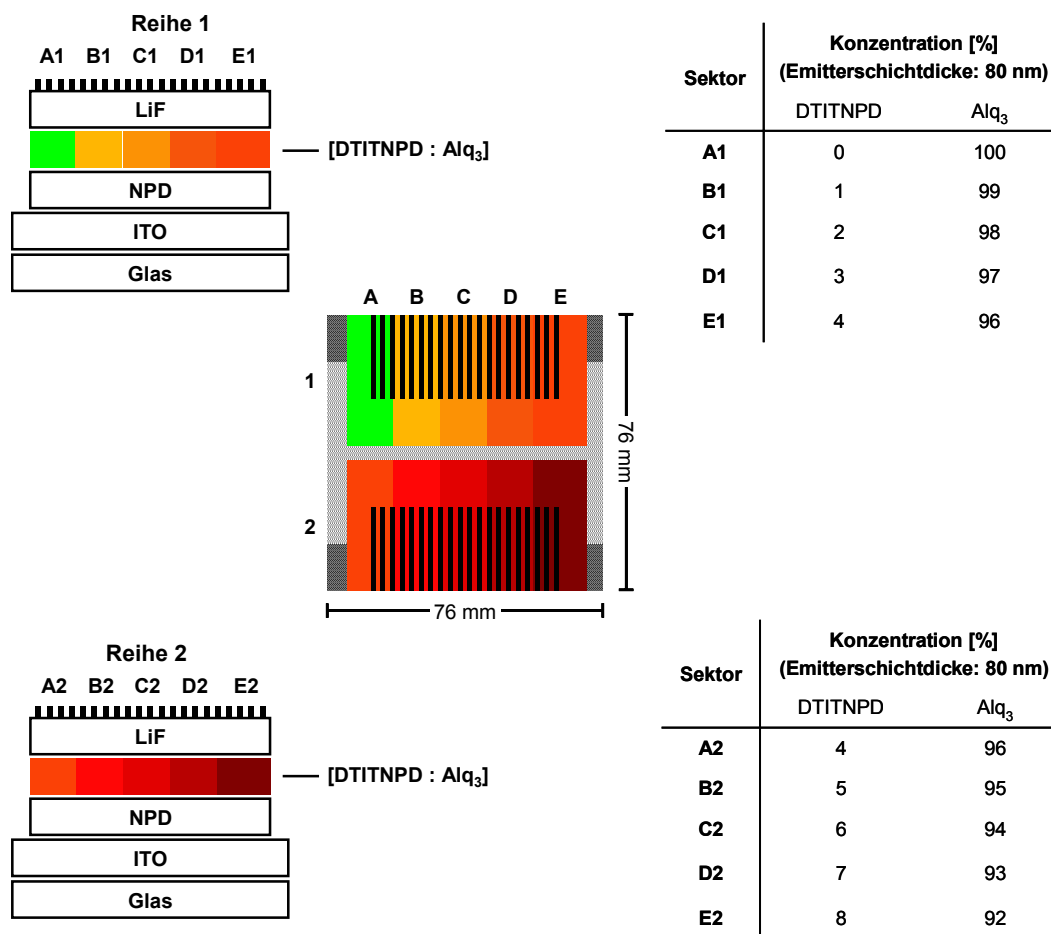


Abbildung 3.103: Schemazeichnung der kombinatorischen Sektorenbibliothek zur Optimierung der DTITNPD **14** und Alq_3 **6** Zusammensetzung.

Links: schematische Darstellung des Diodenaufbaus, jeweils mit einem durch Coverdampfen eingestellten [DTITNPD **14**: Alq_3 **6**] – Verhältnis von [0:100], [1:99], [2:98], [3:97], [4:96], [5:95], [6:94], [7:93] und [8:92] in den Sektoren **A**, **B**, **C**, **D**, **E** und **Reihe 1** und **2**. Der Leuchtdiodenaufbau ist wie folgt:

ITO / 50 nm NPD / 80 nm [DTITNPD : Alq_3] / 1 nm LiF / Al.

Die Schematische Darstellung gibt nur den Aufbau, nicht das Schichtdickenverhältnis wieder.

Mitte: Draufsicht auf das Substrat mit Sektoreinteilung und Maßstab.

Rechts: Legende der Sektoren mit Angabe der Emitterschichtzusammensetzung.

Die Charakterisierung dieser Leuchtdioden zeigt, dass mit zunehmendem DTITNPD **14**-Anteil die Leuchtdichte abnimmt (Abbildung 3.104). Dies deutete sich schon aufgrund der Photolumineszenzmessungen weiter oben (Abbildung 3.96) an, in denen auch mit zunehmendem DTITNPD **14**-Anteil die Intensität der Fluoreszenz

abnimmt. Des Weiteren verschiebt sich der Onset mit zunehmender DTITNPD 14-Konzentration zu höheren Spannungen und dadurch, dass durch die Konzentrationserhöhung des Emitters mehr Fallen eingebaut werden, reduziert sich die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Stromdichte steigt bei höherem Potential.

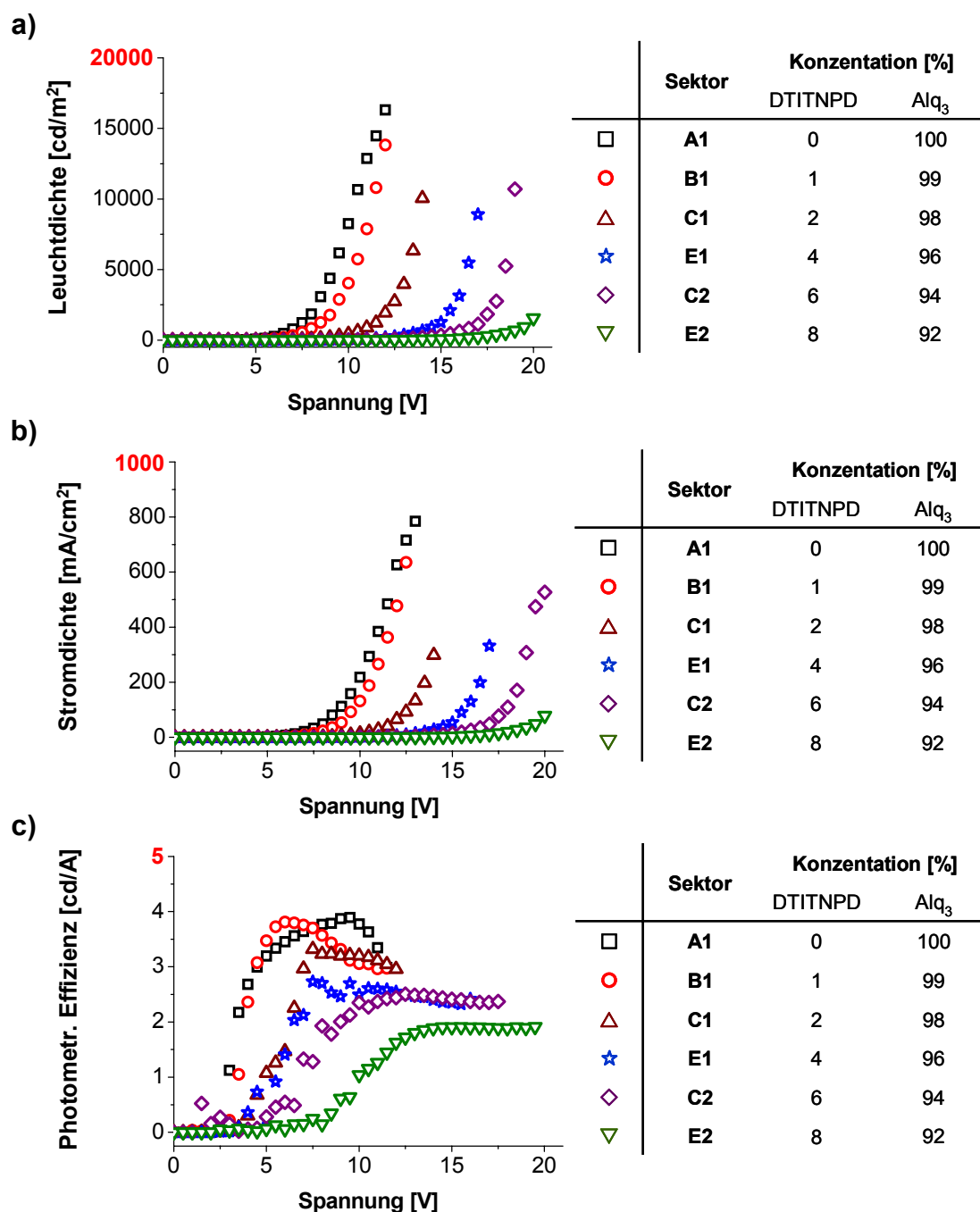


Abbildung 3.104: Charakteristika der Leuchtdioden zur Optimierung der Gast/Matrix – Zusammensetzung von DTITNPD 14 und Alq₃ 6.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

In Tabelle 3.27 sind die Effizienzen der Leuchtdioden der Sektorenbibliothek zur Optimierung der Gast/Matrix-Zusammensetzung von DTITNPD **14** und Alq₃ **6** zusammengestellt und es zeigt sich, dass die effizientesten roten Leuchtdioden, bei einem DTITNPD **14**-Anteil von einem Prozent in Sektor **B1** erhalten werden. Die maximale Effizienz liegt hier bei 3,8 cd/A bei 100 cd/m² und einer Spannung von 5,9 V. Die maximale Leuchtdichte beträgt 13830 cd/m². Die grünen Referenzleuchtdioden mit reinem Alq₃ **6** sind etwas effizienter. Hier wird eine Effizienz von 3,9 cd/A bei 5000 cd/m² und 9,2 V und eine etwas höhere Leuchtdichte von 16320 cd/m² ermittelt. Nimmt die Konzentration von DTITNPD **14** zu (Sektoren **B1** – **E2**), verschlechtern sich die Kenndaten der Leuchtdioden.

Tabelle 3.27: Effizienzdaten und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden ITO / 50 nm NPD / 80 nm [DTITNPD : Alq₃] / 1 nm LiF / Al zur Optimierung der Gast/Matrix – Zusammensetzung von DTITNPD **14** und Alq₃ **6**, bei den Leuchtdichten 100, 1000 und 5000 cd/m².

Sektor	Konzentration [%]		bei 100 cd/m ²		bei 1000 cd/m ²		bei 5000 cd/m ²	
	DTITNPD	Alq ₃	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	0	100	3,3	5,3	3,7	7,3	3,9	9,2
B1	1	99	3,8	5,9	3,5	8,2	3,1	10,3
C1	2	98	3,2	8,2	3,1	11,2	-	-
D1	3	97	2,5	10,3	2,5	13,8	-	-
E1	4	96	2,6	11,1	2,4	14,6	2,7	16,4
A2	4	96	2,6	11,8	2,3	15,5	-	-
B2	5	95	2,7	12,5	2,5	16,2	2,6	18,1
C2	6	94	2,5	13,0	2,3	16,8	-	-
D2	7	93	1,9	14,7	1,8	18,7	-	-
E2	8	92	1,9	15,6	1,9	19,6	-	-

Die Charakterisierung der Elektrolumineszenzspektren ergibt, dass wiederum die Lage des Emissionsmaximums der Leuchtdioden abhängig von der Konzentration des DTITNPD **14** ist. Je höher die Konzentration, desto größer ist die bathochrome Verschiebung (Abbildung 3.105). Bei der niedrigsten Konzentration, also bei 1 % von

DTITNPD **14** (Sektor **B1**), fällt eine kleine Schulter im Bereich von ca. 510 nm auf, die auf das schwache Mitleuchten von Alq₃ **6** hindeutet. Demzufolge erfolgt der Energieübertrag von Matrix auf Gast in diesem Konzentrationsbereich nicht vollständig.

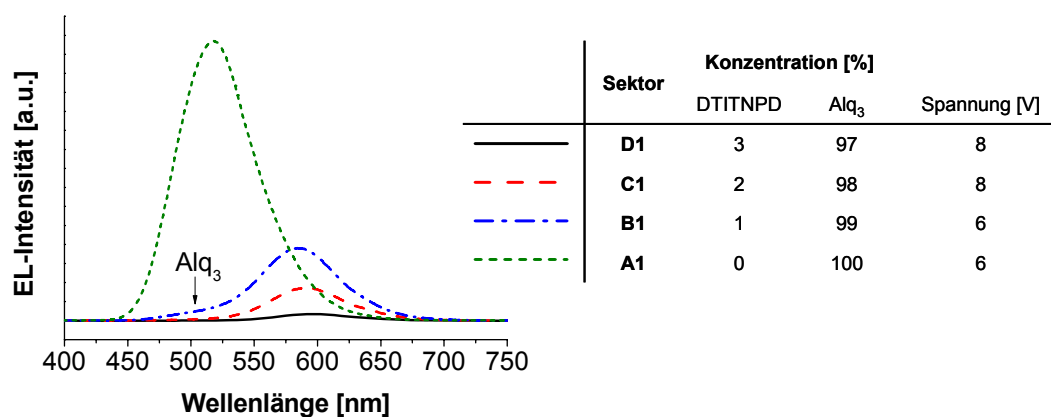


Abbildung 3.105: Elektrolumineszenzspektren der Leuchtdioden

ITO / 50 nm NPD / 80 nm [DTITNPD : Alq₃] / 1 nm LiF / Al
 der Sektoren **A1**, **B1** und **E2** mit der Gast/Matrix-Zusammensetzung
 [DTITNPD **14**: Alq₃ **6**] von [0:100], [1:99] und [8:92].

In Tabelle 3.28 sind die Emissionsmaxima bezüglich der Konzentration von DTITNPD **14** in Alq₃ **6** zusammengestellt. Es ist erkennbar, dass bei diesem roten Fluoreszenzemitter die Lage der Emissionsmaxima bei den unterschiedlichen Konzentrationen von 1 – 8 % relativ nahe beieinander liegen.

Tabelle 3.28: Elektrolumineszenzmaxima der verschiedenen Gast/Matrix-Zusammensetzungen von DTITNPD **14** in Alq₃ **6**.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz λ_{max} [nm]
	DTITNPD	Alq ₃	
A1	0	100	518
B1	1	99	584
C1	2	98	590
D1	3	97	592
E1	4	96	594
A2	4	96	594
B2	5	95	596
C2	6	94	593
D2	7	93	598
E2	8	92	596

Ausgehend von dem kombinatorischen Experiment mit den systematisch variierenden Schichtaufbau, dürfte die Effizienz der Leuchtdioden mit DTITNPD **14** noch weiter verbessert werden, wenn nach der Emitterschicht die zusätzliche Schicht mit dem Lochblocker BCP **5** aufgedampft werden würde. Denn dadurch dürfte die Verweilzeit der Ladungen innerhalb der Emitterschicht erhöht und die Diffusion der Excitonen zur Kathode unterbunden werden. Somit würden Quenchprozesse an der Kathode reduziert und die Effizienz der Leuchtdiode verbessert werden. Doch den endgültigen Beweis für diese These müsste ein weiteres kombinatorisches Experiment liefern, in dem dann auch gleich die Schichtdickenabhängigkeit dieser Lochblockierschicht untersucht werden könnte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untersuchten roten Fluoreszenzemitter in etwa equivalent sind. Jede Substanz hat ihre Vor- und Nachteile. Während das DTITNPD **14** und DCM **9** ähnliche Charakteristika aufweisen, was Effizienz, Leuchtdichte und Farbe betrifft und beide sind relativ einfach handhabbar, zeigt RedADTB **12** etwas andere Eigenschaften. Dioden mit diesem Emitter sind am

effizientesten bei niedrigen Emittierkonzentrationen und das Emissionsmaximum liegt am deutlichsten im roten Bereich verglichen mit den beiden anderen roten Emittierern. Allerdings haben schon kleine Schwankungen im Emittier-Anteil einen großen negativen Einfluss auf die Charakteristika der Leuchtdioden. Erschwerend kommt hinzu, dass das RedADTB **12** relativ schwierig im Aufdampfprozess zu kontrollieren ist.

Die Entscheidung, welche Emittiersubstanz am besten ist, kann so nicht getroffen werden, denn alle Substanzen haben noch Entwicklungspotential. Leuchtdioden mit DCM **9** bzw. dessen Derivaten sind verbessert worden, indem man Rubren als zusätzliches Dotierungsmittel verwendet^{157, 154} hat bzw. Alq₃ **6** durch CBP **2** und Ir(ppy)₃ **1** (als Phosphoreszenzsensytiker) als Matrix⁷¹ ersetzt hat. Mit DTITNPD **14** und RedADTB **12** müssten ähnliche Optimierungsversuche unternommen werden, um wirklich das Potential dieser Emittier auszuloten. Eine mögliche Verbesserung für DTITNPD **14**, wurde oben schon angesprochen, BCP **5** als weitere Lochblockende Schicht aufzudampfen.

Schon diese ersten kombinatorischen Experimente haben gezeigt, wie effizient mit dieser Arbeitsweise viele Informationen gesammelt und benutzt werden können, um schnell die Entwicklung und Optimierung von Leuchtdiodensystemen voran zu bringen.

3.2.3 Kombinatorische Optimierung des Leuchtdiodenaufbaus bei blauen Emittern

In den vorhergehenden Kapiteln wurden Leuchtdioden mit den Farben Rot und Grün untersucht, in diesem Kapitel wird nun auf die noch fehlende der drei Grundfarben Blau eingegangen. Zusammen mit den anderen beiden Farben ist Blau nötig, um z.B. Farbbildschirme herzustellen. Für dieses Einsatzgebiet, benötigt man hoch effiziente und reinfarbige Emmitter. Um diese hohen Effizienzen zu erreichen werden immer mehr Schwermetallphosphoreszenzemitter in ein Gast/Matrix-System eingesetzt¹⁵⁸. Die von den Schwermetallatomen verursachte Spin-Orbit Kopplung erlaubt einen einfachen Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand und die kurzen Lebenszeiten des angeregten Triplettzustandes können zu sehr effizienten Leuchtdioden führen, in denen eine Emission aus dem Triplettzustand erfolgt. Dabei sind zyklometallierte Iridium-(III)-komplexe viel versprechende Kandidaten für Emittersubstanzen, da sie mit einer hohen Effizienz bei Raumtemperatur aus dem Triplett, Metal zu Ligand Ladungstransferzustand, emittieren können¹⁵⁹. Ein gutes Beispiel für effiziente blaue Phosphoreszenzemitter auf der Basis von Iridium (III) ist das Iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]picolate **15** (FIrpic). Mit diesem Molekül und der Matrix 4,4'-Bis(9-carbazoyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl **16** (CDBP) (Abbildung 3.106) konnte S. Tokito *et al.*¹⁶⁰ eine blaue Phosphoreszenzleuchtdiode mit einer Effizienz von 20,5 cd/A herstellen. Die Gast/Matrix-Kombination zeigt zwei Emissionsmaxima bei 472 und bei 500 nm. Die Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) Koordinaten liegen bei $x = 0,17$ und $y = 0,34$. Für Bildschirme wird allerdings vom National Television Standards Committee ein Emissionsmaximum bei ca. 440 nm gefordert. Was weitere Entwicklungen auf dem blauen Emmittergebiet erfordert.

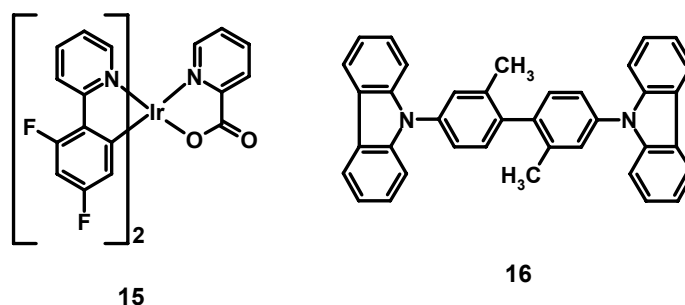
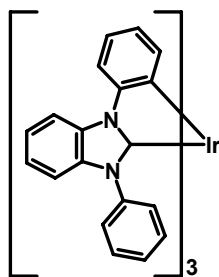


Abbildung 3.106: Strukturformeln des blauen Phosphoreszenzemitters Iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]picolinate **15** (FIrpic) und der dazu verwendeten Matrix 4,4'-Bis(9-carbazoyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl **16** (CDBP).

Um diese reine blaue Phosphoreszenzemission bei etwa 440 nm zu erhalten muss die Triplettenergie des Gastmoleküls größer als in FIrpic **15** werden. Daraus folgt, um einen effizienten Energieübertrag von der Matrix auf den Gast, was einem exothermen Energietransfer¹⁶¹ entspricht, zu erreichen, auch die Triplettenergie der Matrix erhöht werden muss. Denn entscheidend für die Effizienz von Phosphoreszenzleuchtdioden ist, dass der Energietransfer von der Matrix auf den Gast verläuft, so dass hohe externe Quantenausbeuten erreicht werden können¹⁶². Daher ist es notwendig für blaue Phosphoreszenzemitter eine passende Matrix zu finden oder synthetisch herzustellen, was sich aber bis dato aufgrund der hohen Energieniveaus als schwierig erwiesen hat.

3.2.3.1 Charakterisierung des neuen blauen Emitters Iridium(III)tris(1,3-diphenylbenzimidazol) (DPBIC)

Die Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 haben sich mit teilweise literaturbekannten Substanzen die grün bzw. rot emittierenden Substanzen beschäftigt. In diesem abschließenden Kapitel wird der Fokus auf einen neuen blauen Emitter, den Metallkomplex Iridium(III)tris(1,3-diphenylbenzimidazol) (DPBIC **17**) (Abbildung 3.107) gerichtet. DPBIC **17** ist eine Verbindung der BASF und wurde für die Untersuchung zur Verfügung gestellt.



17

Abbildung 3.107: Strukturformel des Blauemitters Iridium(III)tris(1,3-diphenylbenzimidazol) 17 (DPBIC).

Im ersten Schritt werden Fluoreszenzspektren der gelösten, wie der aufgedampften Substanz aufgenommen (Abbildung 3.108).

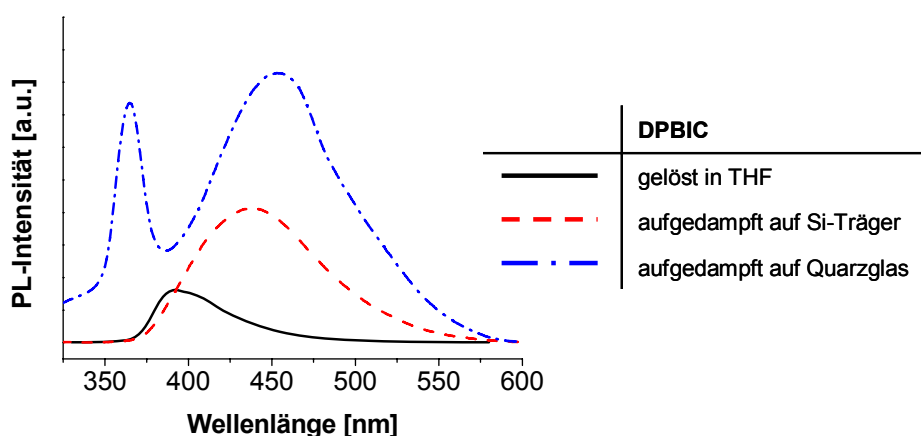


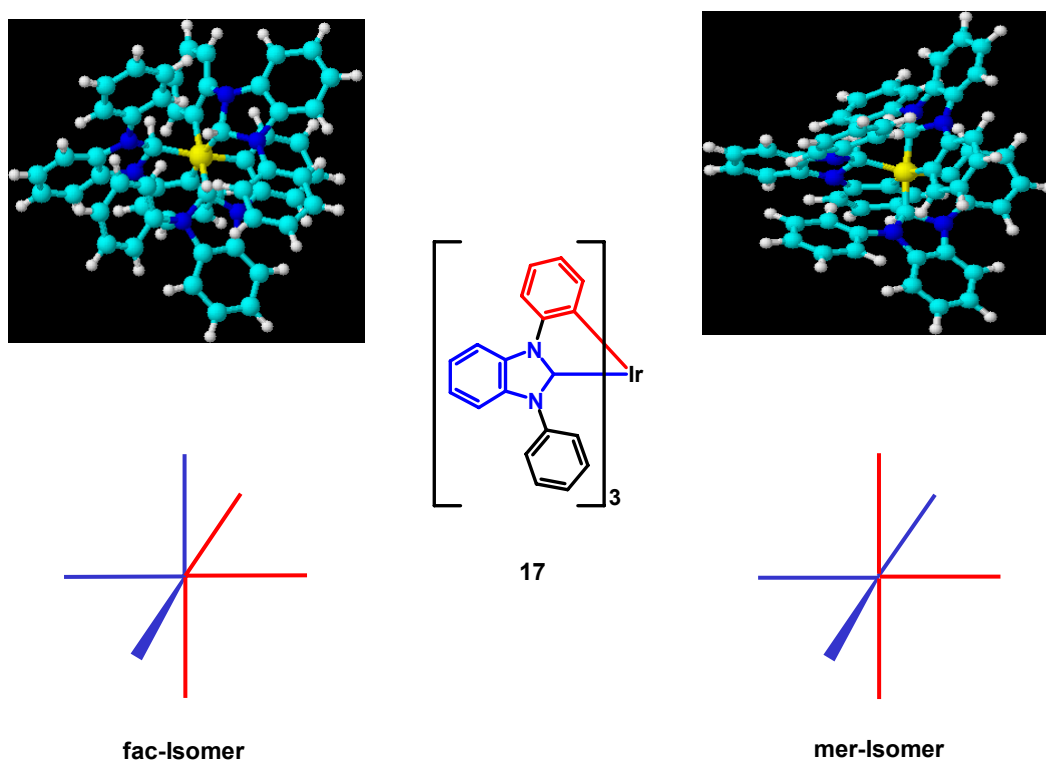
Abbildung 3.108: Photolumineszenzspektren des DPBICs 17, gelöst in THF (0,025 wt%) und aufgedampft auf Silizium bzw. Glas (Schichtdicken jeweils 60 nm), bei einer Anregungswellenlänge von 304 nm.

Die Spektren des in THF gelösten DPBIC 17 zeigen ein Fluoreszenzmaximum bei 392 nm, was im violetten Bereich liegt und für den Einsatz in blauen Leuchtdioden schon fast zu weit in den blauen Wellenlängenbereich verschoben ist (Tabelle 3.29). Die Emissionsmaxima der aufgedampften Schichten sind bathochrom um 43 nm auf den Siliziumträger bzw. 61 nm auf dem Glassubstrat verschoben. Die Unterschiede zwischen den Emissionsmaxima bei den aufgedampften Schichten könnten auf Polaritätsunterschiede der Substrate zurückzuführen sein.

Tabelle 3.29: Emissionsmaxima (λ_{max}) der Photolumineszenz des gelösten bzw. aufgedampften DPBICs **17**.

DPBIC	Photolumineszenz
	λ_{max} [nm]
gelöst in THF	392
aufgedampft auf Si-Träger	435
aufgedampft auf Quarzglas	453

Bei der Kontrolle der Aufdampfbarkeit der Substanz zeigte die Dünnschichtchromatographie, dass sowohl das Ausgangsmaterial, als auch das aufgedampfte Material aus drei verschiedenen Verbindungen bestand. Eine Verbindung konnte als Verunreinigung entfernt werden, während die beiden anderen Verbindungen als unterschiedliche Isomere von DPBIC **17** identifiziert (Abbildung 3.109) wurden.

**Abbildung 3.109:** Schemazeichnung des facialis Isomers (rechts) und des meridionalen Isomers (links) des blauen Emitters DPBIC **17**.

Wie sich diese Isomeren in unterschiedlichen Zusammensetzungen auf die Fluoreszenzemission auswirken, wurde von Dr. S. Nord, BASF, spektroskopisch näher untersucht (Abbildung 3.110). Es zeigt sich, dass das Emissionsmaximum der Charge mit dem größten Anteil an facialen Isomer in Toluollösung nahe dem UV-Bereich mit einer Wellenlänge von 390 nm liegt. Mit zunehmendem meridionalen Anteil bildet sich eine Schulter bei ca. 450 nm aus. Besteht das Gemisch in der Lösung mehrheitlich aus dem meridionalen Isomer, wird nur noch die Emission mit dem Maximum bei 450 nm detektiert. Das Pulverspektrum des fac-Isomeren ist verglichen mit dem Lösungsmittelspektrum bathochrom verschoben und hat ein Maximum bei 410 nm. Zusätzlich zeigt es eine Schulter bei 433 nm, was möglicherweise auf die Bildung von Excimeren hindeutet. Eine weitere Schulter bei 460 nm, die auf die Emission des mer-Isomeren zurückgeführt wird, ist erkennbar. Das Pulverspektrum des mer-Isomeren ist im Vergleich zum Lösungsspektrum hypsochrom verschoben. Das Emissionsmaximum in Lösung liegt bei 463 nm und das vom Pulver bei 455 nm. Zusätzlich bildet sich beim Pulverspektrum des mer-Isomeren eine Schulter bei 420 nm. Bei den Gemischen, in denen der Anteil an meridionalen Isomer überwiegt (Probe 2: fac/mer = 2,3/1), sind die Lösungs- und Pulverspektren sehr unterschiedlich. Im Lösungsspektrum kann das Maximum bei 395 nm dem fac-Isomer zugeordnet werden und die Schulter bei 450 nm dem mer-Isomeren. Das Pulverspektrum dagegen entspricht nahezu dem Lösungsspektrum des mer-Isomeren mit einem Maximum bei 460 nm. Die Zunahme des fac-Isomeren (Probe 1: fac/mer = 9,1/1) hat in Lösung kaum Auswirkungen. Im Pulverspektrum hat die Zunahme des fac-Anteils dagegen große Auswirkungen, so dass die Emission des mer-Isomeren mit dem Maximum bei 458 nm deutlich zu Gunsten der Emission des fac-Isomeren mit dem Maximum bei 395 nm abnimmt.

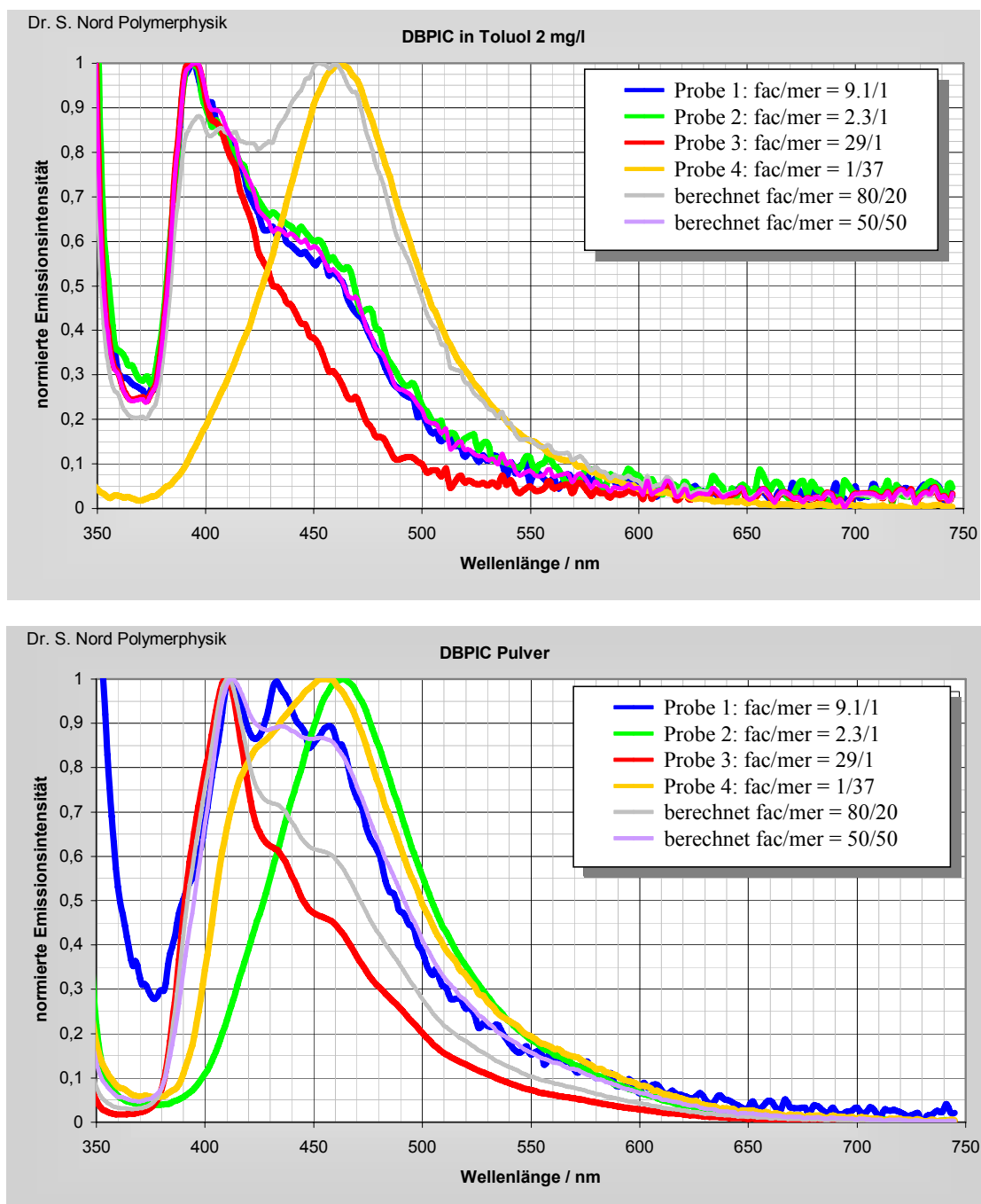


Abbildung 3.110: Photolumineszenzaufnahmen, ausgeführt von Dr. S. Nord, BASF, verschiedener facialen und meridionalen Isomergemische des DPBIC **17**, oben: Lösungsspektren gelöst in Toluol; unten: Pulverspektren.

Insgesamt betrachtet scheint es im Festzustand einen Energietransfer vom fac-Isomeren auf das scheinbar energetisch tiefer liegende mer-Isomer zu geben. Erst bei einem höheren fac-Isomerenanteil (Probe 1: fac/mer = 9,1/1) fluoresziert dieses ebenfalls im Feststoff. In Lösung müssen die beiden Komplexe getrennt vorliegen, so dass es kein Energietransfer stattfinden kann, so dass das fac-Isomer schon bei

geringeren Anteil (Probe 2: fac/mer = 2,3/1) Fluoreszenz aufweist. Aufgrund der Beeinflussung des Emissionsverhaltens der Substanz abhängig von der Zusammensetzung des Isomerengemisches wurden die Isomere von einander getrennt.

Nach nahezu vollständiger Trennung der beiden Isomeren über Sublimation wurden die nachfolgenden Versuche mit dem fac-Isomer durchgeführt, da dessen Pulverspektrum das Emissionsmaximum bei 410 nm aufweist, was tief im blauen Bereich liegt. Die Messung bzw. Berechnung der HOMO- und LUMO-Werte für das fac-Isomer, durchgeführt von der BASF, ergaben aus zykelvoltammetrischen Messungen 5,16 eV für das HOMO-Niveau und das LUMO-Niveau wurde aufgrund von UV-Berechnungen mit 1,81 eV ermittelt. Dies führt vermutlich dazu, dass sich Löcher relativ einfach injizieren lassen, die Elektroneninjektion aber deutlich erschwert ist. In Abbildung 3.111 sind die Energieniveaus des Komplexes eingetragen und qualitativ die Energieniveaus einiger potentieller Matrixmaterialien eingezeichnet. Daraus ergibt sich, dass es schwierig sein wird Elektronen in den Komplex zu injizieren, da alle Matrixmaterialien ein tiefer liegendes LUMO-Niveau besitzen als der Komplex.

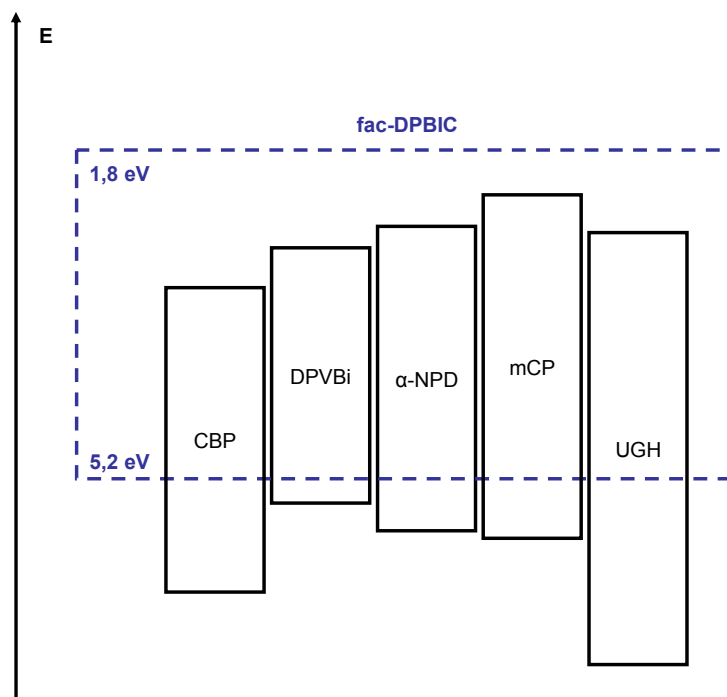


Abbildung 3.111: Energieniveauschema verschiedener Matrixmaterialien und des fac-DPBIC 17-Emitters. Die Werte des HOMO-Niveaus wurden über Zyklovoltammetrie bestimmt, die LUMO-Werte aus UV-Messungen berechnet. Die verwendeten Abkürzungen für die Matrixmaterialien stehen für:

CBP:	4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl
DPVBi:	4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl
α -NPD:	α -N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidin
mCP:	N,N'-Dicarbazolyl-3,5-phenyl
UGH:	Diphenyldi(o-tolyl)silan (ultrawide energy gap host = UGH)

Neben CBP **2** wurden noch andere Matrixmaterialien untersucht, wie zum Beispiel 4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl **18** (DPVBi) (Abbildung 3.112), welches für blaue^{163, 164} und weiße Leuchtdioden, zusammen mit DCM2 **11**¹⁶⁵ bzw. mit Ir(ppy)₃ **1**¹⁶⁶, sowohl als Matrixmaterial als auch als Emitter, eingesetzt wird. Bei der Kalibrierung des Materials war eine Temperatur von 198 °C nötig um ein Aufdampfrate von ca. 0,5 nm/s zu erreichen.

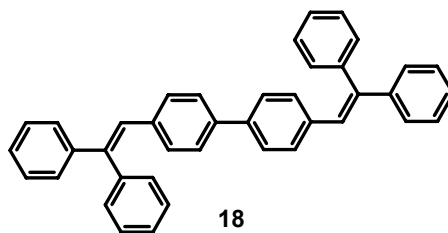


Abbildung 3.112: Strukturformel von 4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl **18** (DPVBi).

Diese Matrix bietet den Vorteil, dass das HOMO-Niveau bei etwa 5,4 eV, also näher am HOMO von NPD **4** liegt, was zumindest den Lochtransport erleichtern sollte. Auch die Barriere zwischen den LUMO-Niveaus ist relativ gering, da das LUMO-Niveau des DPVBi **18** mit 2,8 eV¹⁶⁷ näher am LUMO-Niveau des DPBIC **17** liegt als CBP **2**. Das Energieniveauschema (Abbildung 3.111) zeigt, dass das LUMO von DPVBi **18** zwar näher an DPBIC **17** liegt, als das von CBP **2**. Es handelt sich aber immer noch bei einem Energietransfer von Matrix auf Emitter um einen endothermen Übergang. Neben den schon erwähnten Matrixmaterialien CBP **2** und DPVBi **18** wurde noch NPD **4**, N,N'-Dicarbazolyl-3,5-phenyl (mCP **19**) und Diphenyldi(o-tolyl)silan (ultrawide energy gap host = UGH **20**) als Matrix für DPBIC **17** untersucht. (Abbildung 3.113).

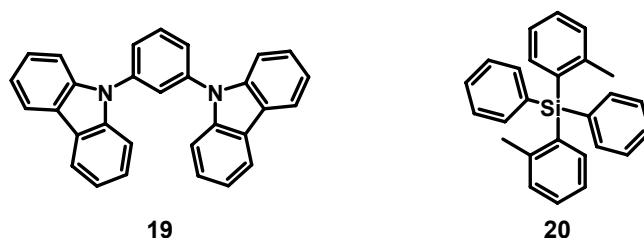


Abbildung 3.113: Strukturformeln der Matrixmaterialien N,N'-dicarbazolyl-3,5-phenyl **19** (mCP) und Diphenyldi(o-tolyl)silan **20** (UGH).

Ähnlich wie DPVBi **18** verfügt auch NPD **4**, das ebenfalls blau fluoresziert, über eine große Energielücke. Dies qualifiziert es als Matrixmaterial für DPBIC **17**. Da mCP **19** ähnlich gebaut ist wie CBP **2**, aber gegenüber CBP **2** über einige Vorteile¹⁶⁸, wie geringere Tendenz zur Aggregation und Kristallisation, verfügt, wurde es auch als Matrixmaterial eingesetzt und untersucht. Entscheidender für den Einsatz von mCP **19** als Matrix für den blauen Emitter DPBIC **17** war aber das LUMO-Niveau von 2,3 eV¹⁶⁸, was zu einen leichteren Energietransfer von mCP **19** auf DPBIC **17** führen dürfte. Ein anderes Matrixmaterial, das in dieser Arbeit als Matrix für DPBIC **17** untersucht wurde, ist das Diphenyldi(o-tolyl)silan (UGH **20**)¹⁶⁹. Diese Substanz wird als Inertmatrix eingesetzt, das heißt, die Matrix beteiligt sich nicht am Ladungstransport, so dass für diesen und die Excitonenbildung allein das Gastmolekül verantwortlich ist. Dennoch sollten für eine effiziente Emission die HOMO und LUMO-Werte des Gastes innerhalb der Bandlücke der Matrix liegen. Das LUMO-Niveau von UGH **20** liegt aber mit 2,7 eV¹⁷⁰ tiefer als das des Gastes DPBIC **17**, so

dass ein exothermer Energietransfer von Gast zur Matrix nicht ausgeschlossen werden kann.

3.2.3.2 Blaue Leuchtdioden mit dem facialen Iridium(III)tris(1,3-diphenylbenzimidazol) (DPBIC)

Das erste kombinatorische Experiment mit dem isomeren reinen facialen DPBIC **17** wurde mit der UGH **20**-Matrix durchgeführt. Denn mit Hilfe dieser Inertmatrix kann die reine Emissionsfarbe des Emitters untersucht werden, da beim Einsatz einer Inertmatrix die Aufgaben des Ladungstransports und der Excitonbildung hauptsächlich dem Gastmolekül zukommen. Zur systematischen Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Gastkonzentrationen auf die Eigenschaften der Leuchtdioden wurden bei diesem Experiment Sektoren mit unterschiedlichen Gast/Matrix-Verhältnissen aufgedampft (Abbildung 3.114). Zusätzlich werden Referenzsektoren, **A** und **E**, mit 0 bzw. 100 % Emittersubstanz aufgedampft. Im Übrigen folgt der Leuchtdiodenaufbau einem bekanntem Muster. Es wird nur eine Hälfte des Substrates (**Reihe 1**) mit dem Lochleiter NPD **4** bedampft. In **Reihe 2** wird darauf verzichtet mit den schon genannten Konsequenzen, dass z.B. verstärkt Quenchprozesse an der Anode auftreten können. Aber besonders bei der Verwendung von blauen Emitttern ist es interessant zu wissen, ob die blaue Emission wirklich von der Emitterschicht stammt oder, was in diesem Fall ebenfalls möglich ist, von der Lochtransportschicht NPD **4**. Nach dem Aufdampfen der Lochtransportschicht werden auf das Substrat fünf Sektoren mit unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzung aufgedampft. Anschließend folgt eine Lochblockierschicht, auf eine zusätzliche Elektronentransportschicht wird verzichtet, damit keine weiteren unerwünschten Lichtemissionen aus dieser auftreten können. Abschließend wird noch als Elektroneninjectionsschicht LiF und als Kathode Al aufgedampft.

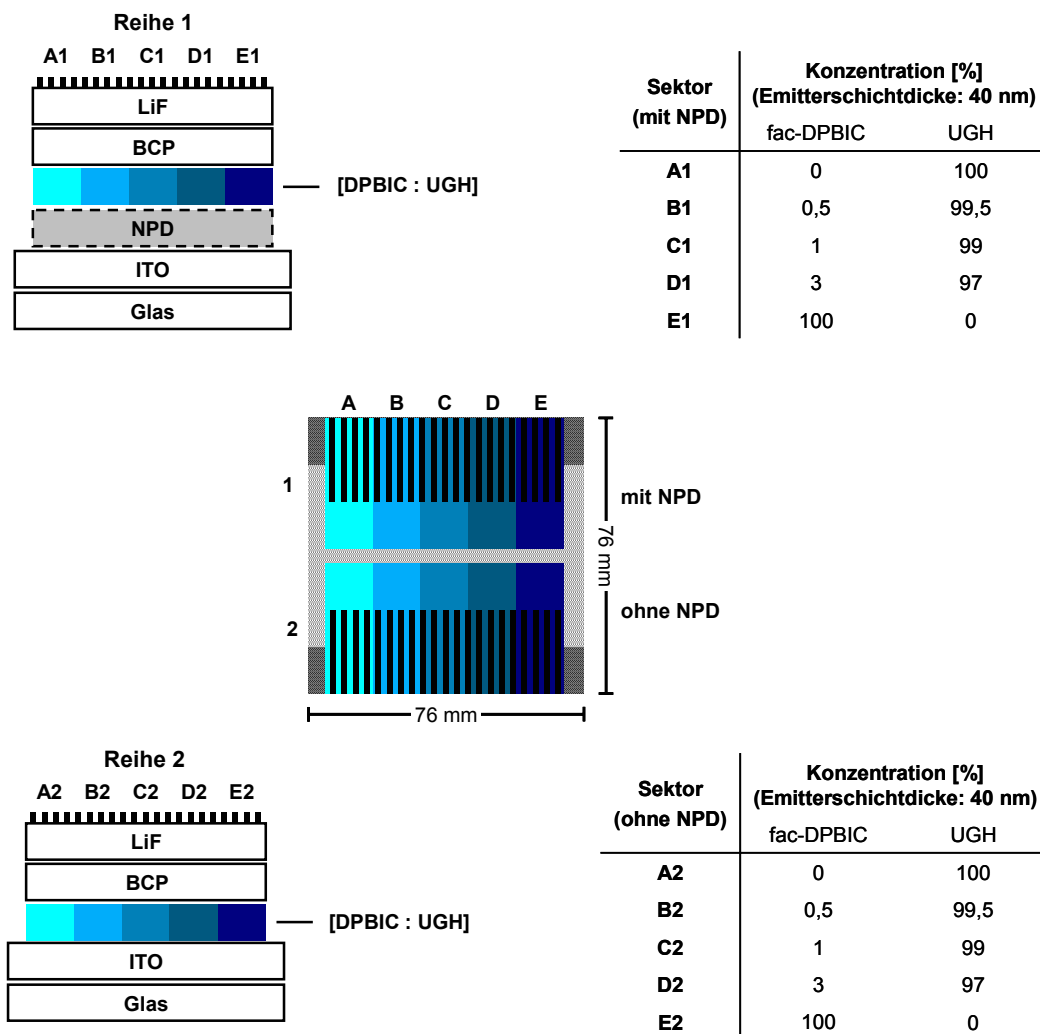


Abbildung 3.114: Schemazeichnung einer kombinatorischen Sektorenbibliothek zur Untersuchung von Leuchtdioden mit unterschiedlicher UGH **20** und DPBIC **17** Zusammensetzung und variierendem Schichtaufbau.

Links: schematische Darstellung des Diodenaufbaus, jeweils mit einem [fac-DPBIC : UGH] – Verhältnis von [0:100], [0,5:99,5], [1:99], [3:97] und [100:0] in den Sektoren **A**, **B**, **C**, **D** und **E**. In der **Reihe 1** werden die Leuchtdioden mit dem Lochleiter NPD **4** aufgedampft, in der **Reihe 2** ohne. Dabei dienen die Sektoren **A** und **E** mit 0 bzw. 100 % Emitteranteil als interne Referenzen. Der Leuchtdiodenaufbau für **Reihe 1** ist wie folgt:

ITO / 40 nm NPD / 40 nm [fac-DPBIC : UGH] / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al,
die Leuchtdioden der **Reihe 2**:

ITO / 40 nm [fac-DPBIC : UGH] / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al.

Die Schematische Darstellung gibt nur den Aufbau, nicht das Schichtdickenverhältnis wieder.

Mitte: Draufsicht auf das Substrat mit Sektoreinteilung und Maßstab.

Rechts: Legende der Sektoren mit Angabe der Zusammensetzung.

Die Auswertung (Abbildung 3.115) der Leuchtdioden der **Reihe 1** ergibt, dass die Leuchtdioden ohne (Sektor **A1**) bzw. mit einem sehr kleinen Anteil an DPBIC 17 (**B1** und **C1**) die besten Leuchtdioden sind. Bei höheren Anteilen des Komplexes (**D1** und **E1**) sinkt die Effizienz der Leuchtdiode schnell ab. Die Leuchtdichtekurven (Abbildung 3.115a) zeigen bei keinen bzw. nur geringen Komplexanteil die höchste Helligkeit. Allerdings belegen die Elektrolumineszenzkurven (Abbildung 3.116), dass hier hauptsächlich NPD **4** leuchtet.

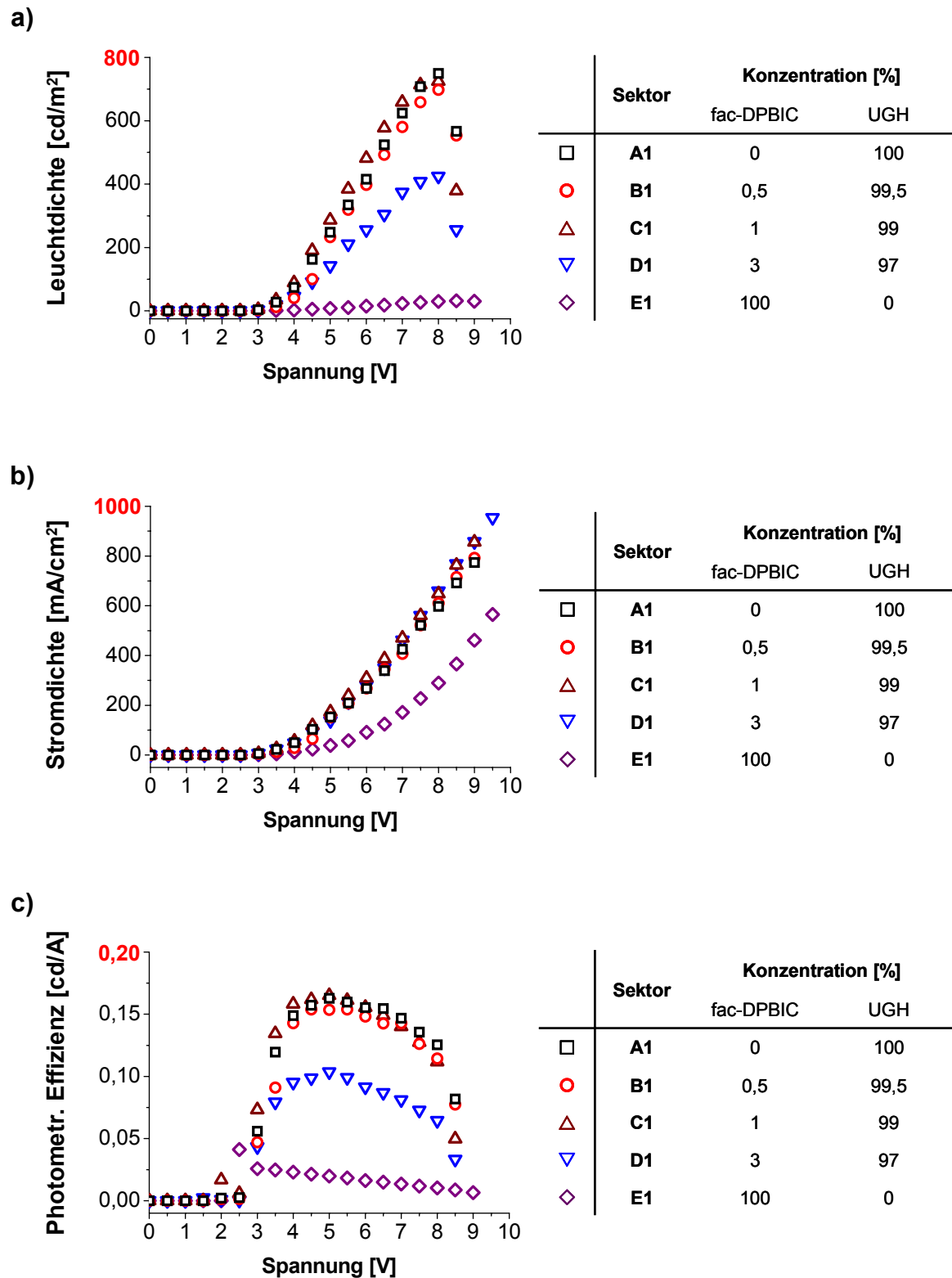


Abbildung 3.115: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren **A1** bis **E1**, mit unterschiedlicher Gast DPBIC **17** / Matrix UHG **20**-Zusammensetzung.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Bei der Emitterschicht bestehend aus 100 % DPBIC **17**-Anteil (Sektor **E1**) ist nur ein sehr schwaches blaues Leuchten zu sehen, dies wird aufgrund der Elektrolumineszenzaufnahmen (Abbildung 3.115) eindeutig dem Emitter zugeordnet. Der Stromfluss ist nahezu unbeeinflusst von den unterschiedlichen DPBIC **17**-Konzentrationen in den Leuchtdioden, nur bei den Dioden mit 100 % Komplexanteil zeigt sich eine Verschlechterung der Injektionseigenschaften und des Transportverhaltens, was auf das hoch liegende LUMO-Niveau des Komplexes zurückgeführt wird. Entsprechend der genannten Eigenschaften, bezüglich Leuchtdichte und Stromfluss, bilden die Sektoren **B1** – **C1** mit sehr kleinen DPBIC **17**-Anteil die effizientesten Leuchtdioden mit 0,15 cd/A bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² und einer Spannung von ca. 4 V (Tabelle 3.30). Während mit höheren DPBIC **17** Konzentrationen die Effizienzen stark abnehmen.

Tabelle 3.30: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 1** ITO / 40 nm NPD / 40 nm [fac-DPBIC : UGH] / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al bei den Leuchtdichten 10 und 100 cd/m².

Sektor	Konzentration [%]		bei 10 cd/m ²		bei 100 cd/m ²	
	fac-DPBIC	UGH	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	0	100	0,07	3,1	0,15	4,1
B1	0,5	99,5	0,08	3,4	0,15	4,5
C1	1	99	0,09	3,1	0,16	4,1
D1	3	97	0,06	3,2	0,10	4,6
E1	100	0	0,02	5,4	-	-

Die Leuchtdioden der Sektoren **A1**, **B1** und **C1** sind in diesem Versuch zwar die Effizientesten, allerdings ist dies eher auf das Leuchten von NPD **4** zurückzuführen. Die Leuchtdioden des Sektors **E1**, mit 100 % DPBIC **17**, schneiden zwar am ineffizientesten ab, hier scheint aber die Emission (Abbildung 3.115) nur von DPBIC **17** auszugehen. Die gemessene längerwellige Emission resultiert daher vermutlich aus aggregiertem DPBIC **17**, da das Maximum der Emission von isolierten Komplexmolekülen bei ca. 395 nm (Abbildung 3.110) liegt. Wird bei der Messung der Elektrolumineszenz im Sektor **E1** die Spannung erhöht, kann eine Schulter bei

407 nm ausgemacht werden, was darauf hindeutet, dass auch der isolierte Komplex schwach emittiert.

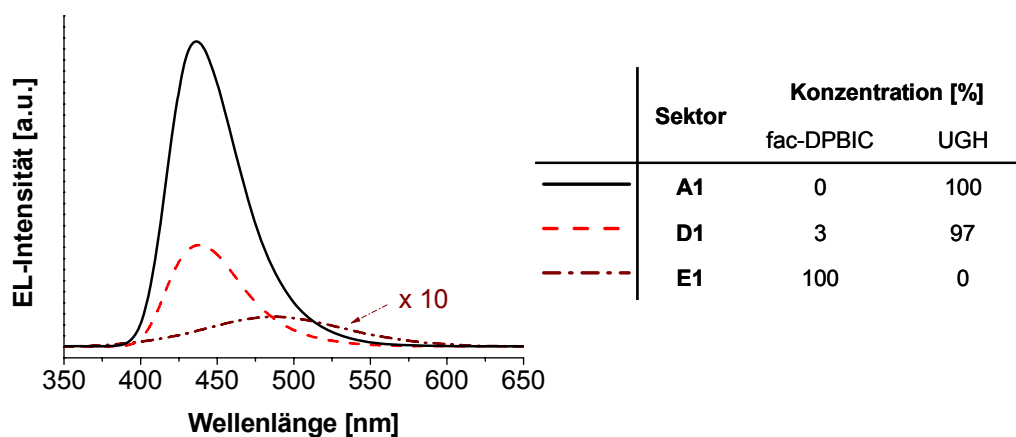


Abbildung 3.116: Elektrolumineszenzaufnahmen der Leuchtdioden zur Untersuchung der Elektrolumineszenzfarbe der unterschiedlichen DPBIC **17**: UGH **20** Verhältnisse. aus Sektor **A1**, **D1** und **E1**. Aufgenommen bei einer Spannung von 3 V.

Aufgrund der Tatsache, dass NPD **4** in Sektor **E1** kaum einen Anteil an der Emission hat, kann darauf geschlossen werden, dass keine Elektronen diese Schicht erreichen. Da dies aber in den übrigen Sektoren **A1** – **D1** der Fall ist, bedeutet dies, dass reines DPBIC **17** nur sehr schlecht Elektronen leitet bzw. ein guter Elektronenblocker ist.

In Tabelle 3.31 sind die Emissionsmaxima der Leuchtdioden zusammengestellt. Das Maximum der Emission der Leuchtdioden in denen nur ein Anteil an DPBIC **17** in der Emitterschicht (**A1** – **D1**) liegt bei ca. 437 nm, was in etwa der NPD **4**-Emission entspricht. Nur Sektor **E1** weicht mit einem Maximum bei 479 nm davon ab. Hier müssen andere Faktoren für die Emission eine Rolle spielen, wie schon erwähnt, z.B. die Bildung von DPNIC **17**-Aggregaten.

Tabelle 3.31: Emissionsmaxima der Elektrolumineszenzspektren bei unterschiedlichen Konzentrationen von DPBIC 17.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz λ_{\max} [nm]
	fac-DPBIC	UGH	
A1	0	100	437
B1	0,5	99,5	436
C1	1	99	437
D1	3	97	438
E1	100	0	479

In **Reihe 2**, in der auf den Lochleiter NPD 4 verzichtet wurde, sind nur die Leuchtdioden mit 100 % Komplexanteil (**E2**) in der Emitterschicht funktionstüchtig (Abbildung 3.117). Die übrigen Sektoren (**A2** – **D2**), deren Emitterschicht größtenteils aus UGH 20 besteht zeigen keinerlei Emission bevor sie aufgrund zu hoher Spannung zu degradieren beginnen.

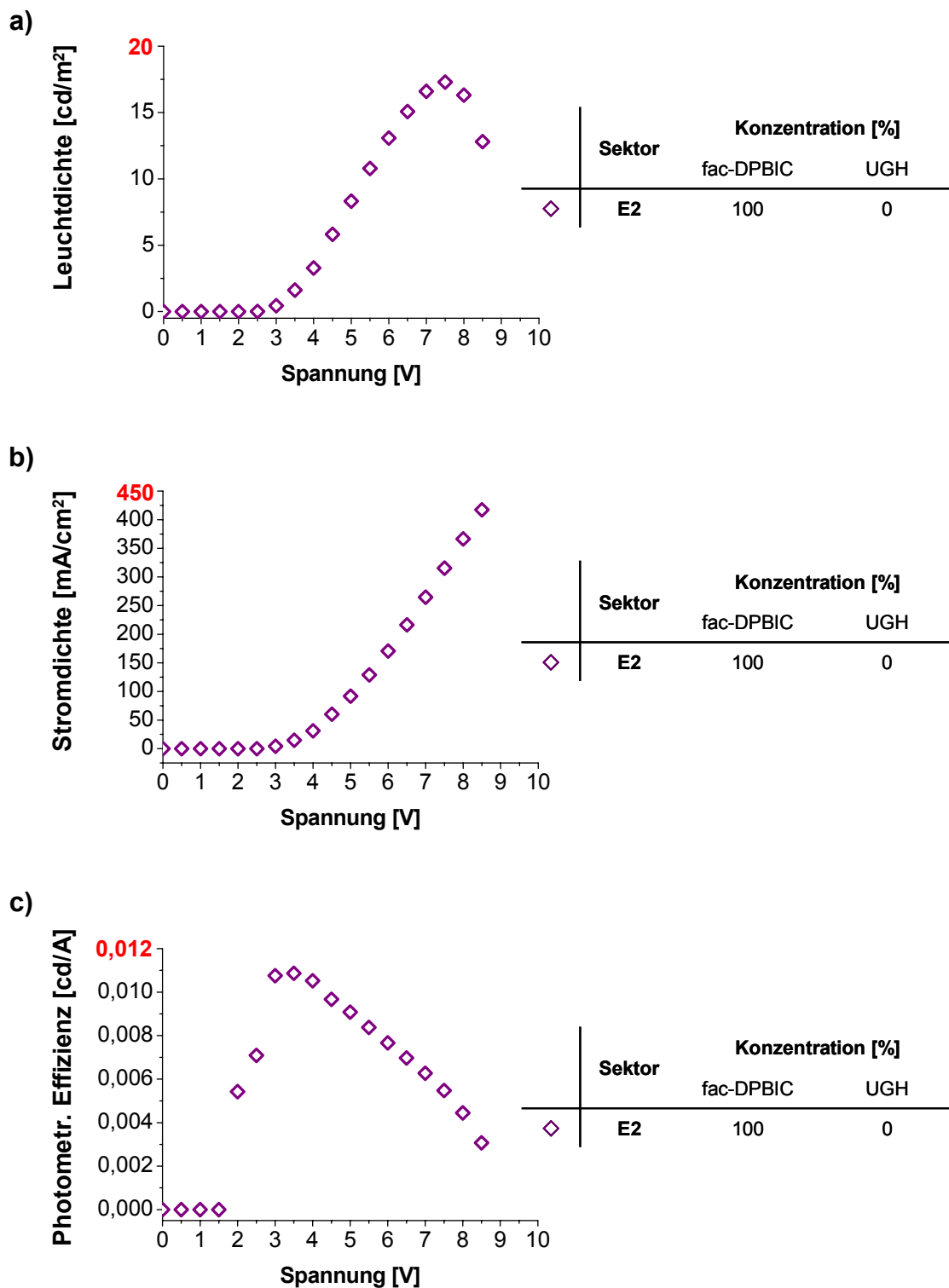


Abbildung 3.117: Charakteristika der Leuchtdioden des Sektors **E2** mit 100 % fac-DPBIC **17** in der Emitterschicht. Aufgetragen sind die Kurven

- a): Leuchtdichte/Spannungs-,
- b): Stromdichte/Spannungs- und
- c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Dies lässt sich relativ einfach durch das tief liegende HOMO-Niveau des UGH **20** (7,2 eV)¹⁶⁹ erklären. Die Energiebarriere zwischen Anode und UGH **20** ist für eine effektive Lochinjektion zu groß. Dagegen ist die Lochinjektion bei DPBIC **17** mit einem HOMO-Niveau von 5,2 eV relativ einfach. Dennoch sind die Leuchtdioden, aufgrund der hohen Barriere gegenüber Elektronen, nicht sehr effizient. Bei einem Vergleich der Effizienz der Leuchtdioden des Sektors **E2** mit 0,009 cd/A bei einer Leuchtdichte 10 cd/m² und der Spannung von 5,3 V (Tabelle 3.32) mit denen des Sektors **E1** (Tabelle 3.30), schneiden die Leuchtdioden ohne Lochtransportschicht deutlich ineffizienter ab.

Tabelle 3.32: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden des Sektors **E2** mit 100 % DPNIC **17**-Anteil

ITO / 40 nm fac-DPBIC / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al
bei den Leuchtdichten 0,1 und 10 cd/m².

Sektor	Konzentration [%]		bei 0,1 cd/m ²		bei 10 cd/m ²	
	fac-DPBIC	UGH	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
E2	100	0	0,008	2,6	0,009	5,3

Allerdings zeigt sich, dass das Elektrolumineszenzspektrum der Leuchtdioden des Sektors **E2** (Abbildung 3.118) den Photolumineszenzaufnahmen des Komplexes DPBIC **17** (Abbildung 3.110) entspricht.

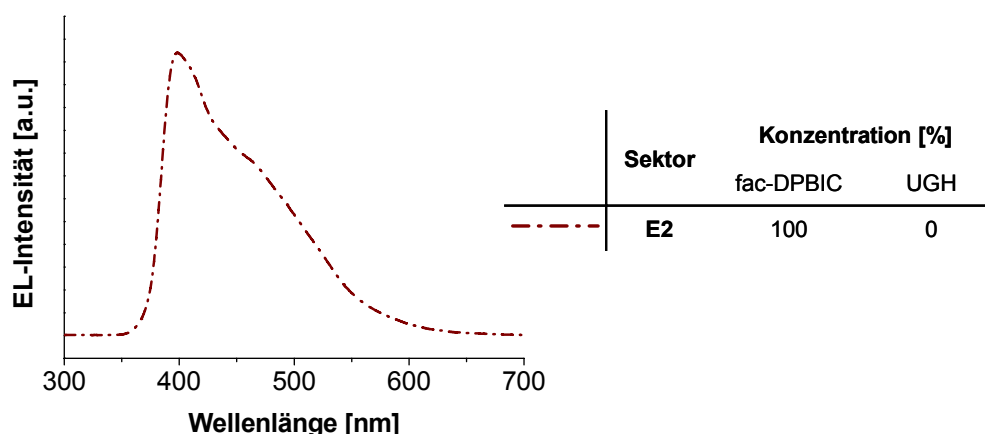


Abbildung 3.118: Elektrolumineszenzaufnahme der Leuchtdioden des Sektors **E2** mit 100 % DPNIC **17**. Aufgenommen bei einer Spannung von 7 V.

Das Maximum der Elektrolumineszenz liegt bei 398 nm (Tabelle 3.33). Das Maximum der Photolumineszenz von DPBIC 17-Lösung bei ca. 395 nm. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Emission der Leuchtdioden im Sektor **E2** von DPBIC 17 stammt.

Tabelle 3.33: Emissionsmaxima des Elektrolumineszenzspektrums mit 100 % DPBIC 17.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz	
	fac-DPBIC	UGH	λ_{\max} [nm]	$\lambda_{\text{Schulter}}$ [nm]
E2	100	0	398	462

Bei einem Vergleich der Elektrolumineszenzspektren der Sektoren **E1** und **E2** (Abbildung 3.119) fällt auf, dass beide Kurven ein Maximum bzw. eine Schulter bei 398 bzw. ca. 465 nm besitzen (Tabelle 3.34).

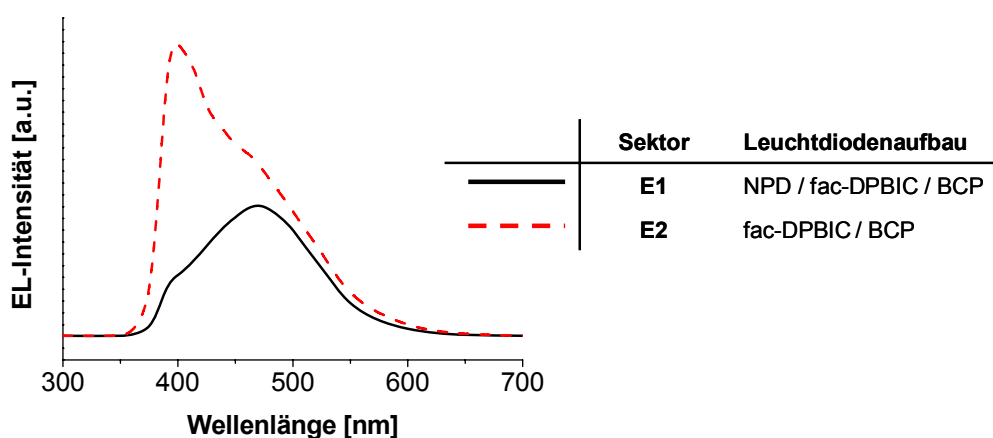


Abbildung 3.119: Elektrolumineszenzaufnahme der Leuchtdioden der Sektoren **E1** mit NPD 4 und **E2** ohne NPD 4 mit 100 % DPBIC 17. Aufgenommen bei einer Spannung von 7 V.

Tabelle 3.34: Maxima der Elektrolumineszenzkurven der Leuchtdioden
ITO / 40 nm NPD / 40 nm fac-DPBIC / 6 nm BCP / 1 nm Lif / Al und
ITO / 40 nm fac-DPBIC / 6 nm BCP / 1 nm Lif / Al.

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	Elektrolumineszenz	
		λ_{\max} [nm]	$\lambda_{\text{Schulter}}$ [nm]
E1	NPD / fac-DPBIC / BCP	469	399
E2	fac-DPBIC / BCP	398	465

Das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionsmaxima in den beiden Sektoren ist allerdings unterschiedlich. Dieser Unterschied kann nicht auf unterschiedliche Aufdampfbedingungen zurückgeführt werden, da mit Hilfe der kombinatorischen Herangehensweise, die fac-DPBIC **17** Schicht gleichzeitig auf die Sektoren **E1** und **E2** aufgedampft wurde. Die Emission bei 398 nm, dürfte basierend auf dem Lösungsmittelspektrum (Abbildung 3.110) von isolierten Komplexmolekülen ausgehen. Die Emission bei 465 nm kann verschiedene Ursachen haben. Da die Leuchtdioden in Sektor **E2** ohne Lochblockierschicht aufgedampft wurden, ist die Wahrscheinlichkeit der Exciplexbildung mit NPD **4** für die Emission bei 465 nm eher gering. Die andere Möglichkeit einer Exciplexbildung wäre mit BCP **5**. In diesem Fall sind die Bedingungen für die Sektoren **E1** und **E2** gleich, folglich sollte das Intensitätsverhältnis der beiden Maxima für beide Sektoren in etwa gleich sein. Was außerdem noch gegen das Vorhandensein von Exciplexen mit BCP **5** spricht, ist dass auch in den Photolumineszenzspektren eine Schulter im Bereich von 460 nm zu sehen ist (Abbildung 3.110) und hier war kein BCP **5** vorhanden. Was noch bleibt, ist dass die Emission von Excimeren stammt. In diesem Fall scheint die Anwesenheit des Lochleiters NPD **4** die Bildung von Aggregaten zu begünstigen.

Im Folgenden kombinatorischem Experiment wurde statt der Matrix Diphenyldi(o-tolyl)silan (UGH, **20**) die Matrix N,N'-Dicarbazolyl-3,5-phenyl (mCP **19**) eingesetzt. Diese bietet den Vorteil, dass deren LUMO-Niveau näher an dem LUMO-Niveau des DPBIC **17** liegt (Abbildung 3.111) und damit der Elektronentransfer etwas leichter erfolgen dürfte. Ansonsten ist der Leuchtdiodenaufbau (Abbildung 3.120) vergleichbar mit dem des vorhergehenden Versuches. Es wird wieder nur in **Reihe 1** eine Lochtransportschicht aufgedampft, um den Einfluss des NPDs **4** näher untersuchen zu können. Nach der Lochtransportschicht werden die Sektoren **B1 – D1** bzw. **B2 – D2** mit unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzung aufgedampft. Hier gibt es im Vergleich zum vorherigen Versuch eine kleine Änderung, in der Zusammensetzung, auf das [Gast : Matrix] – Verhältnis von [0,5:99,5] wird verzichtet und dafür ein Verhältnis von [6:94] aufgedampft. Bei den niedrigen Konzentrationen hat sich gezeigt, dass sie nahe beieinander liegen und auf einen noch größeren Anteil an DPBIC **17** wurde verzichtet, da schon ein 3 %iger Anteil in UGH **20** zu einer Verschlechterung der Eigenschaften (Abbildung 3.115) geführt hat. Auch hier werden

wieder Referenzsektoren mit 0 und 100 % DPBIC **17**, **A** und **B**, aufgedampft. Abschließend folgen die Schichten BCP **5**, LiF und Al.

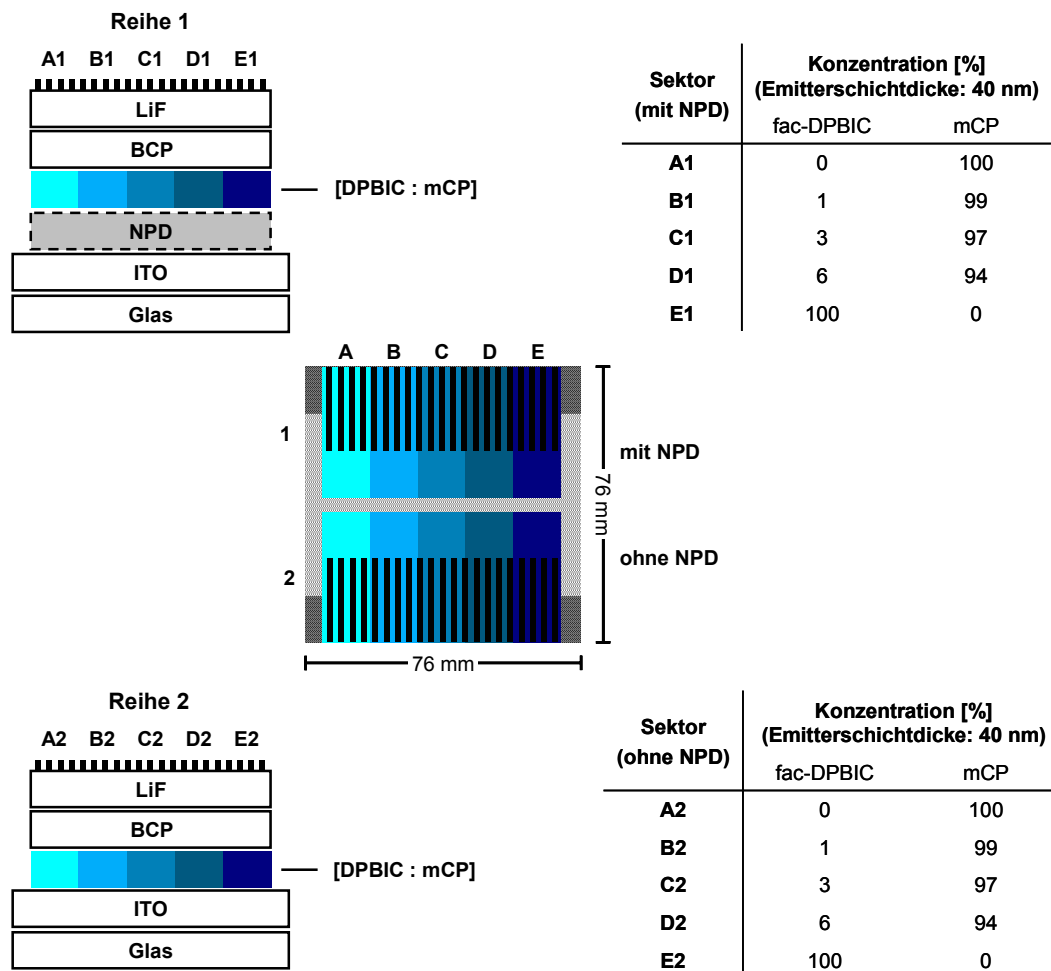


Abbildung 3.120: Schemazeichnung einer kombinatorischen Sektorenbibliothek zur Untersuchung von Leuchtdioden mit unterschiedlicher mCP **19** und DPBIC **17** Zusammensetzung und variierendem Schichtaufbau.

Links: schematische Darstellung des Diodenaufbaus, jeweils mit einem [fac-DPBIC : mCP] – Verhältnis von [0:100], [1:99], [3:97], [6:94] und [100:0] in den Sektoren **A**, **B**, **C**, **D** und **E**. In **Reihe 1** werden die Leuchtdioden mit dem Lochleiter NPD **4** aufgedampft, in **Reihe 2** ohne. Dabei dienen die Sektoren **A** und **E** mit 0 bzw. 100 % Emitteranteil als interne Referenzen. Der Leuchtdiodenaufbau für **Reihe 1** ist wie folgt:

ITO / 40 nm NPD / 40 nm [fac-DPBIC : mCP] / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al,
die Leuchtdioden der **Reihe 2**:

ITO / 40 nm [fac-DPBIC : mCP] / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al;

Die Schematische Darstellung gibt nur den Aufbau, nicht das Schichtdickenverhältnis wieder.

Mitte: Draufsicht auf das Substrat mit Sektoreinteilung und Maßstab.

Rechts: Legende der Sektoren mit Angabe der Zusammensetzung.

Die Auswertung der **Reihe 1** zeigt ein ähnliches Bild wie bei den Leuchtdioden mit der UGH **20**-Matrix. Am intensivsten leuchten die Leuchtdioden mit relativ niedriger DPBIC **17**-Konzentration, Sektor **B1 – D1**. Hier zeigt sich, dass mit einer DPBIC **17**-Konzentration von 3 %, Sektor **C1**, die effizientesten Leuchtdioden hergestellt werden (Abbildung 3.121).

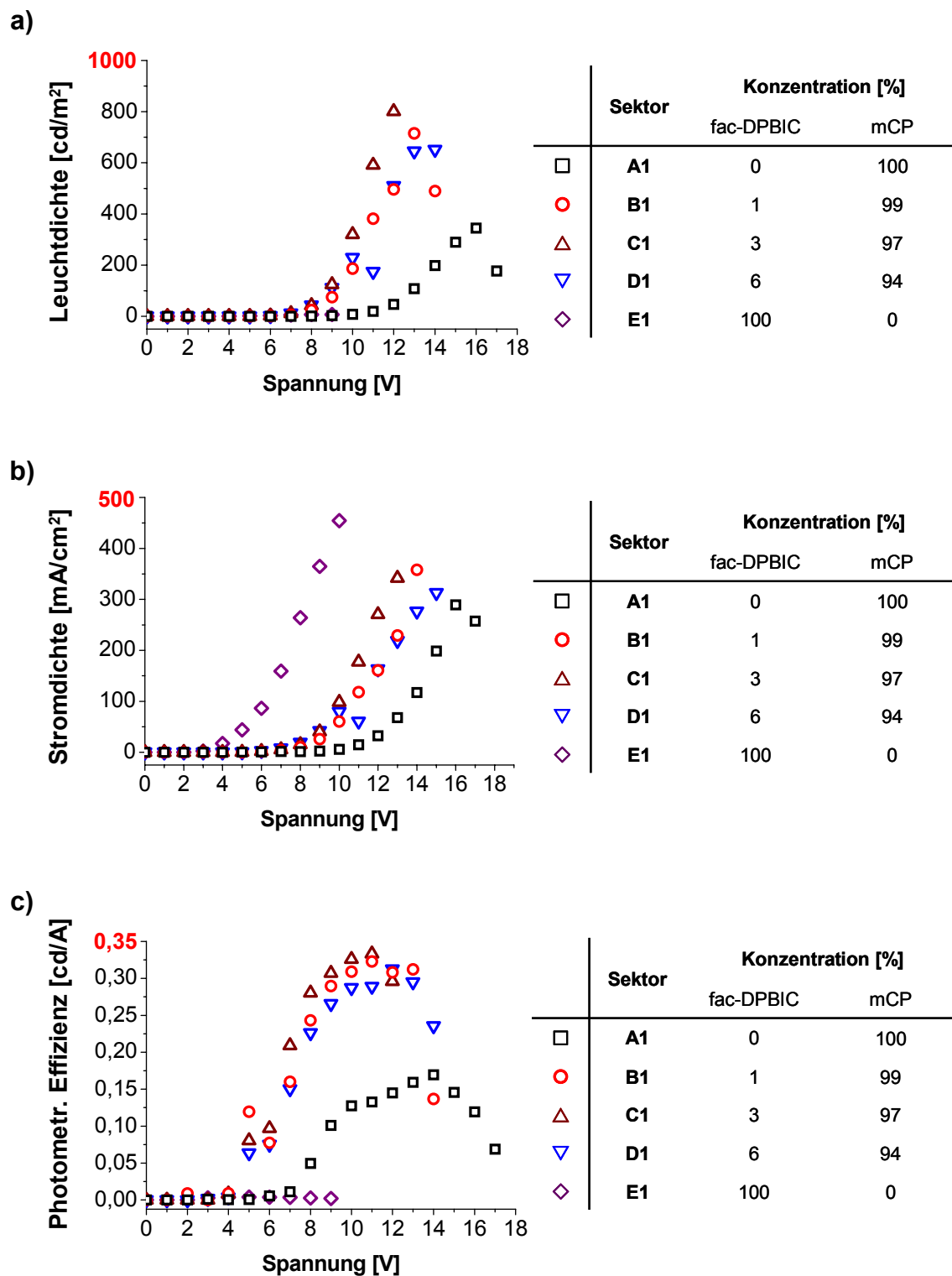


Abbildung 3.121: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren **A1** bis **E1** mit unterschiedlicher Gast DPBIC **17**/ mCP **19** Matrix-Zusammensetzung.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Die Leuchtdioden mit 1 % bzw. 6 % DPBIC **17**-Anteil (**B1** bzw. **D1**) sind in etwa gleichwertig. Messwerte von Leuchtdioden mit einem Komplexanteil von 100 % konnten in diesem Fall nicht erhalten werden, da die Leuchtdioden, die für diese Messung vorgesehen waren, alle vorzeitig degradierten. Bezüglich der Effizienzen der Leuchtdioden bei 100 cd/m^2 , liegen die Sektoren **B1** – **D1** nahe beieinander (Tabelle 3.35). Zieht man noch zusätzlich die Spannung hinzu, bei der die Leuchtdichte von 100 cd/m^2 erreicht wird, dann schneidet, wie schon aus der Abbildung 3.121 erkennbar, Sektor **C1** mit einem 3 %igen Komplexanteil mit $0,3 \text{ cd/A}$ bei $8,8 \text{ V}$ am effizientesten ab. Bei einem Vergleich der Effizienzen aus dem vorhergehenden Versuch (Tabelle 3.30) mit den Werten aus Tabelle 3.35 erreichen die Leuchtdioden aus diesem Versuch zwar höhere Effizienzen, allerdings zu höheren Spannungen, das bedeutet, dass die Ladungsinjektion in die Leuchtdiode mit der mCP **19** Matrix schwieriger ist (Startspannung bei etwa 7 V) als in die mit UGH **20** als Matrix (Startspannung bei etwa 3 V). Um die beiden Matrixmaterialien wirklich miteinander vergleichen zu können, müsste ein kombinatorisches Experiment folgen, in dem beide Materialien auf ein Substrat aufgedampft werden, so dass gleiche Aufdampfbedingungen gewährleistet werden können.

Tabelle 3.35: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 1** ITO / 40 nm NPD / 40 nm [fac-DPBIC : mCP] / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al bei den Leuchtdichten 10 und 100 cd/m^2 .

Sektor	Konzentration [%]		bei 10 cd/m^2		bei 100 cd/m^2	
	fac-DPBIC	mCP	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	0	100	0,13	10,2	0,16	12,9
B1	1	99	0,19	7,3	0,30	9,3
C1	3	97	0,18	6,8	0,30	8,8
D1	6	94	0,13	6,8	0,26	8,9
E1	100	0	-	-	-	-

Werden allerdings die gemessenen Elektrolumineszenzkurven betrachtet (Abbildung 3.122), so zeigt sich, dass der Großteil der Emission dieser Sektoren aus der Lochtransportschicht NPD **4** stammt, mit einem Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von ca. 442 nm (Tabelle 3.36).

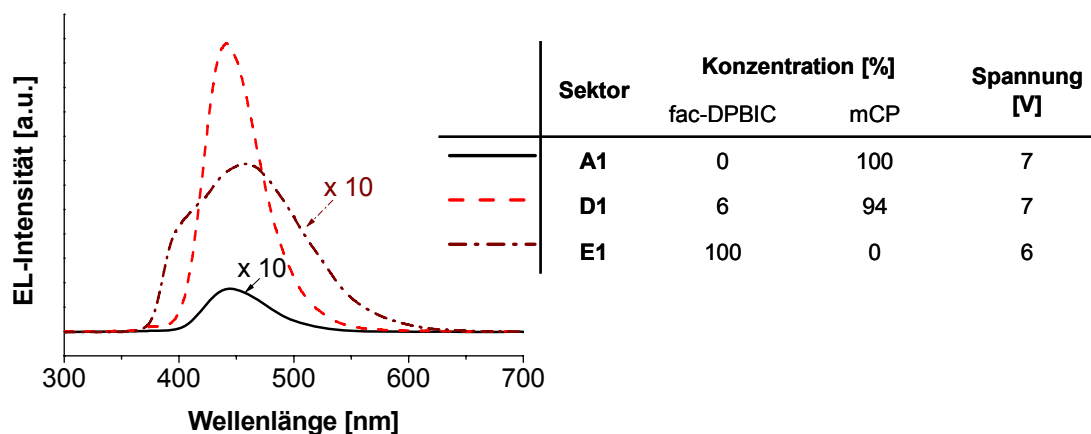


Abbildung 3.122: Elektrolumineszenzaufnahmen der Leuchtdioden aus Sektor **A1**, **D1** und **E1** mit unterschiedlicher Gast DPBIC **17**/ mCP **19** Matrix-Zusammensetzung.

Die Leuchtdioden des Sektors **E1** mit der 100 %igen DPBIC **17** Emitterschicht emittieren, wie im vorhergehenden Versuch (Abbildung 3.119) mit einem Maximum bei 458 nm und einer Schulter bei 395 nm.

Tabelle 3.36: Emissionsmaxima der Elektrolumineszenzspektren der unterschiedlichen Konzentrationen von DPBIC **17** in mCP **19**.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz λ_{\max} [nm]
	fac-DPBIC	mCP	
A1	0	100	445
B1	1	99	442
C1	3	97	441
D1	6	94	441
E1	100	0	458

Die **Reihe 2** zeigt bei der Charakterisierung ein ähnliches Verhalten wie schon im vorhergehenden Experiment, die Leuchtdioden, deren Emitterschicht zu einem Großteil aus Matrixmaterial besteht (Sektoren **A2** – **D2**), zeigen keinerlei

Lumineszenz, bevor sie, aufgrund der hohen Spannung, degradieren. Nur die Leuchtdioden aus 100 % DPNIC 17 (Sektor **E2**) lumineszieren.

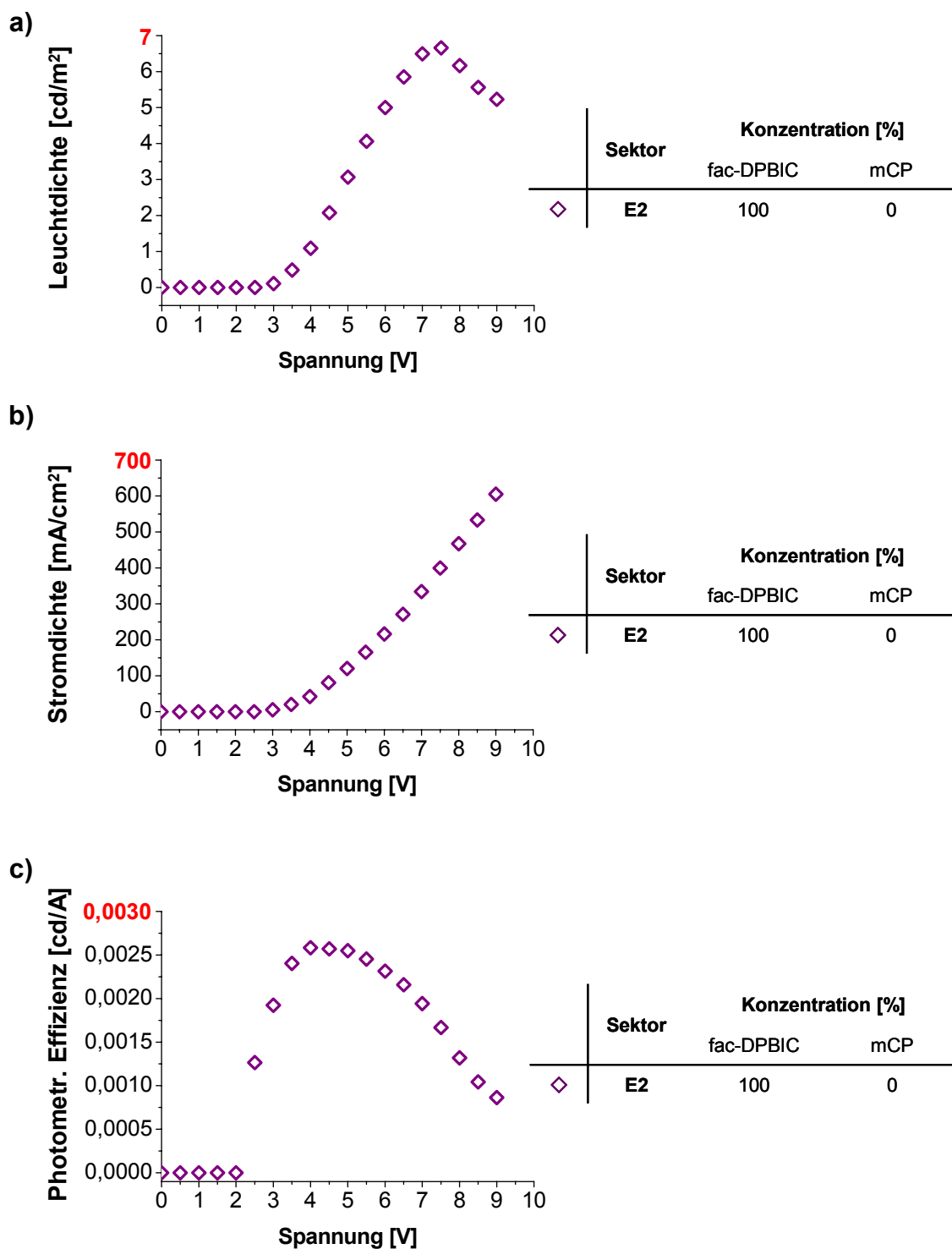


Abbildung 3.123: Charakteristika der Leuchtdioden des Sektors **E2** mit 100 % DPBIC 17.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Dies deutet daraufhin, dass DPNIC **17**, neben der schon vorher angesprochenen elektronenblockenden Eigenschaft, auch Lochleitereigenschaften aufweist. Die Effizienzdaten (Tabelle 3.37) zeigen allerdings wiederum, dass DPNIC **17** im Feststoff ohne Matrix als Emmitter kaum geeignet ist.

Tabelle 3.37: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden des Sektors **E2** mit 100 % fac-DPBIC **17**
ITO / 40 nm fac-DPBIC / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al
bei den Leuchtdichten 0,1 und 1 cd/m².

Sektor	Konzentration [%]		Bei 0,1 cd/m ²		bei 1 cd/m ²	
	fac-DPBIC	mCP	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
E2	100	0	0,002	3,0	0,003	3,9

Die Elektrolumineszenzkurve des Sektors **E2** entspricht in etwa wieder der Photolumineszenzkurve des Pulverspektrums des DPBICs **17** (Abbildung 3.110) mit dem Maximum bei 395 nm.

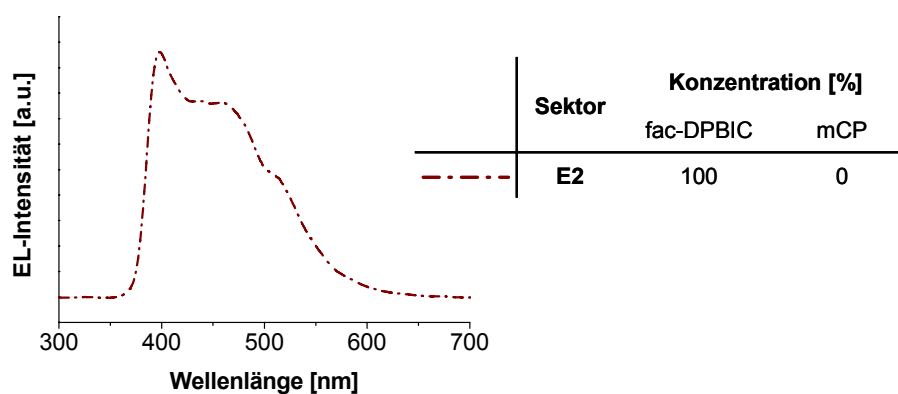


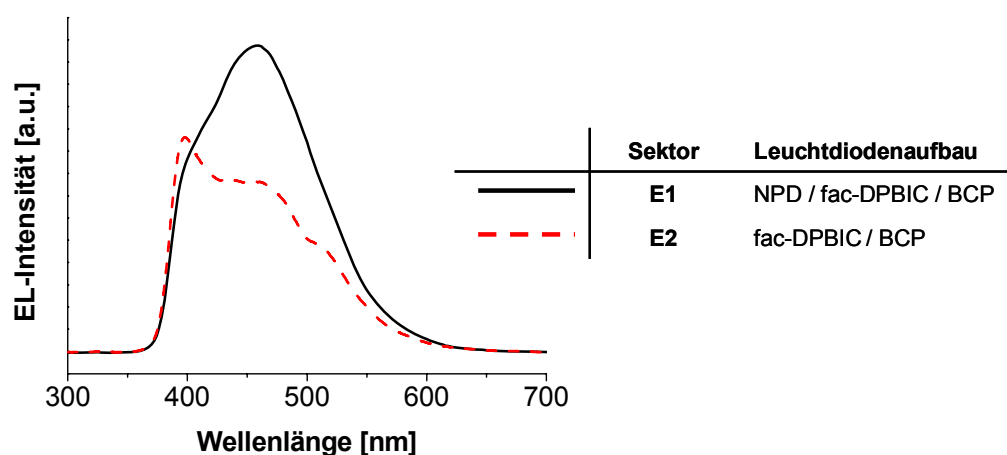
Abbildung 3.124: Elektrolumineszenzaufnahme der Leuchtdioden des Sektors **E2** mit 100 % fac-DPBIC **17**. Aufgenommen bei einer Spannung von 6 V.

Wiederum entspricht das Maximum der Elektrolumineszenz bei 395 nm der Emission isolierter Komplexmoleküle und die Schulter bei 459 nm deutet auf Aggregation hin (Tabelle 3.38).

Tabelle 3.38: Emissionsmaxima des Elektrolumineszenzspektrums mit 100 % fac-DPBIC **17**.

Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz	
	fac-DPBIC	mCP	λ_{max} [nm]	$\lambda_{\text{Schulter}}$ [nm]
E2	100	0	398	459
				510

Bei einem Vergleich der Elektrolumineszenzkurven der Sektoren **E1** und **E2** (Abbildung 3.125) zeigt sich, wie schon im vorhergehenden Versuch, dass die Elektrolumineszenz der Leuchtdioden ohne NPD **4** (**E2**) in etwa dem Photolumineszenzspektrum des Komplexes DPBIC **17** entspricht.

**Abbildung 3.125:** Elektrolumineszenzaufnahme der Leuchtdioden der Sektoren **E1** mit NPD **4** und **E2** ohne NPD **4** und mit 100 % fac-DPBIC. Aufgenommen bei einer Spannung von 6 V.

Die Elektrolumineszenzkurve des Sektors **E1** weist das Maximum bei der Wellenlänge von 458 nm mit einer Schulter bei 396 nm auf, während in Sektor **E2** das Intensitätsverhältnis umgekehrt ist (Tabelle 3.39). Die kürzerwellige Emission resultiert aus den isolierten Komplexmolekülen DPBIC **17** und die längerwellige deutet auf eine Emission von NPD **4** oder Aggregation, wie z.B. Excimerenbildung, hin.

Tabelle 3.39: Maxima der Elektrolumineszenzkurven der Leuchtdioden mit 100 % fac-DPBIC **17** (Sektoren **E1** und **E2**)
ITO / 40 nm NPD / 40 nm fac-DPBIC / 6 nm BCP / 1 nm Lif / Al und
ITO / 40 nm fac-DPBIC / 6 nm BCP / 1 nm Lif / Al.

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	Elektrolumineszenz	
		λ_{\max} [nm]	$\lambda_{\text{Schulter}}$ [nm]
E1	NPD / fac-DPBIC / BCP	458	395
E2	fac-DPBIC / BCP	398	459
			510

Die Versuche mit den unterschiedlichen Matrixmaterialien haben gezeigt, dass es sehr schwierig ist Elektronen in den Komplex zu injizieren und so Excitonen, die unter Lichtemission zerfallen, anzuregen. Der Hauptgrund für diese Schwierigkeit, liegt vermutlich in dem hohen LUMO-Niveau des Komplexes von 1,81 eV, was die Suche für eine passende Matrix für diesen Komplex erschwert.

3.2.3.3 Blaue Leuchtdioden mit dem Iridium(III)tris(1,3-diphenylbenzimidazol) (DPBIC) Isomerengemisch

Eine andere Möglichkeit die dieser Emitter bietet, ist es mit dem Isomerengemisch zu arbeiten. Zykelvoltammetriemessungen, dass das HOMO-Niveau des Isomerengemisches bei 5,3 eV und das LUMO-Niveau des Isomerengemisches bei etwa 2,35 eV liegen, was die Barriere für die Elektroneninjektion verringert und es erleichtert eine passende Matrix für den Komplex zu finden (Abbildung 3.126).

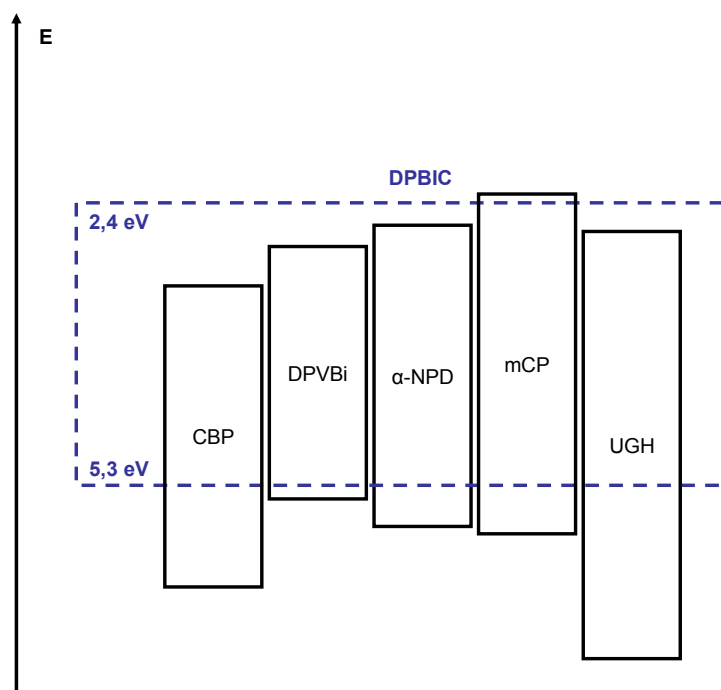


Abbildung 3.126: Energieniveauschema verschiedener Matrixmaterialien und des DPBIC 17-Isomerengemisches. Die HOMO- und LUMO-Werte wurden über Zyklovoltammetrie bestimmt.

Im Vergleich zum reinen fac-Isomer ist die Photolumineszenz des Isomerengemisches rotverschoben (Abbildung 3.108) und besitzt ein Wellenlängenmaximum bei ca. 460 nm. Aufgrund der Tatsache, dass es einfacher ist eine Matrix für das Isomerengemisch zu finden, wurden folgende Experimente mit diesem Gemisch durchgeführt.

Bei den ersten Leuchtdioden, die mit dem Isomerengemisch von DPBIC 17 aufgedampft wurden, wurde auf eine Eindotierung in eine Matrix verzichtet, um die Einflüsse der unterschiedlichen Schichten näher zu bestimmen und um, wie in den Versuchen mit dem fac-DPBIC 17, zunächst die Elektrolumineszenzkurve des reinen Isomerengemisches zu erhalten. Dazu wurde, wie schon für den roten Emitter DTITNPD 14, eine kombinatorische Sektorenbibliothek mit unterschiedlichen Funktionsschichtabfolgen gewählt (Abbildung 3.127).

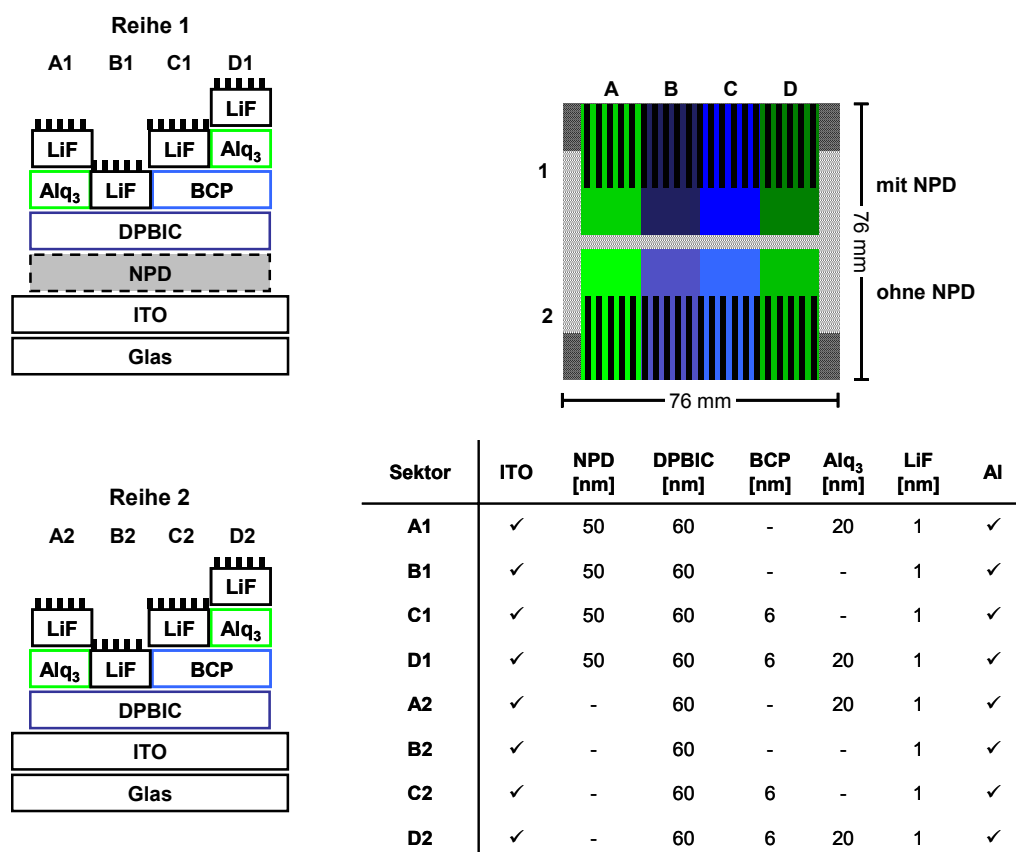


Abbildung 3.127: Schemazeichnung der kombinatorischen Sektorenbibliothek des Emitters DPBIC 17 (Isomerengemisch) mit systematisch variierendem Schichtaufbau.

Links: schematische Darstellungen des Diodenaufbaus der **Reihe 1**, mit NPD 4, und der **Reihe 2**, hier wird auf die NPD 4-Schicht verzichtet.

Rechts oben: Draufsicht auf das Substrat mit Sektoreinteilung und Maßstab.

Rechts unten: Legende der organischen Schichten mit Schichtdickenangabe.

Der Entwicklung dieses Experiments liegt zugrunde, die Auswirkungen der verschiedenen Schichten auf die Eigenschaften der Leuchtdiode zu untersuchen.

Der Aufdampfprozess verläuft auf die gleiche Weise, wie für DTITNPD 14 beschrieben (siehe Kapitel 3.2.2.3). Das DPBIC 17 wird dabei bei einer Temperatur von 274 °C aufgedampft. Es werden 50 nm NPD 4 in **Reihe 1** aufgedampft, anschließend folgt eine 60 nm dicke DPBIC 17-Schicht über das gesamte Substrat, hier soll vor allem untersucht werden, in wie weit NPD 4 mitleuchtet, da NPD 4 selbst auch als blauer Emmitter mit einem Emissionsmaximum bei 447 nm fungieren kann. Anschließend werden auf die Sektoren C1, C2, D1 und D2 6 nm BCP 5 aufgedampft. Als Elektronenleiter werden noch 20 nm Alq₃ 6 auf die Sektoren A1, A2, D1 und D2 aufgedampft. Schließlich folgen noch 1 nm Lithiumfluorid und Aluminium.

Bei der Charakterisierung der Leuchtdioden der **Reihe 1**, stellt sich der Aufbau ITO / NPD / DPBIC / BCP / LiF / Al (Sektor **C1**) als die effizientesten Leuchtdioden heraus, gefolgt von den Leuchtdioden mit dem Aufbau ITO / NPD / DPBIC / Alq₃ / LiF / Al (**A1**) (Abbildung 3.128). Abbildung 3.129 verdeutlicht aber, dass die Lumineszenz nicht von DPBIC **17**, sondern allein von Alq₃ **6** ausgeht. Vergleicht man die Leuchtdioden mit den organischen Schichten NPD / DPBIC / BCP (**C1**) mit den Leuchtdioden NPD / DPBIC (**B1**), fällt auf, dass die Stromdichte in beiden Fällen in etwa gleich ist, die Lumineszenz aber erheblich voneinander abweicht. Für dieses Verhalten gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Zum einen ist es möglich, dass das Quenchen der Excitonen an der Aluminiumkathode bei den Leuchtdioden ohne die zusätzliche Blockierschicht BCP **5** ausgeprägter ist. Zum anderen führt die Blockierschicht dazu, dass die Löcher in der Emitterschicht gehalten werden und somit die Wahrscheinlichkeit der Excitonenbildung in dieser Schicht erhöht wird. Die Leuchtdioden mit dem Aufbau ITO / NPD / DPBIC / BCP / Alq₃ / LiF / Al (**D1**) erwiesen sich als sehr ineffizient und degradierten teilweise ohne zu leuchten.

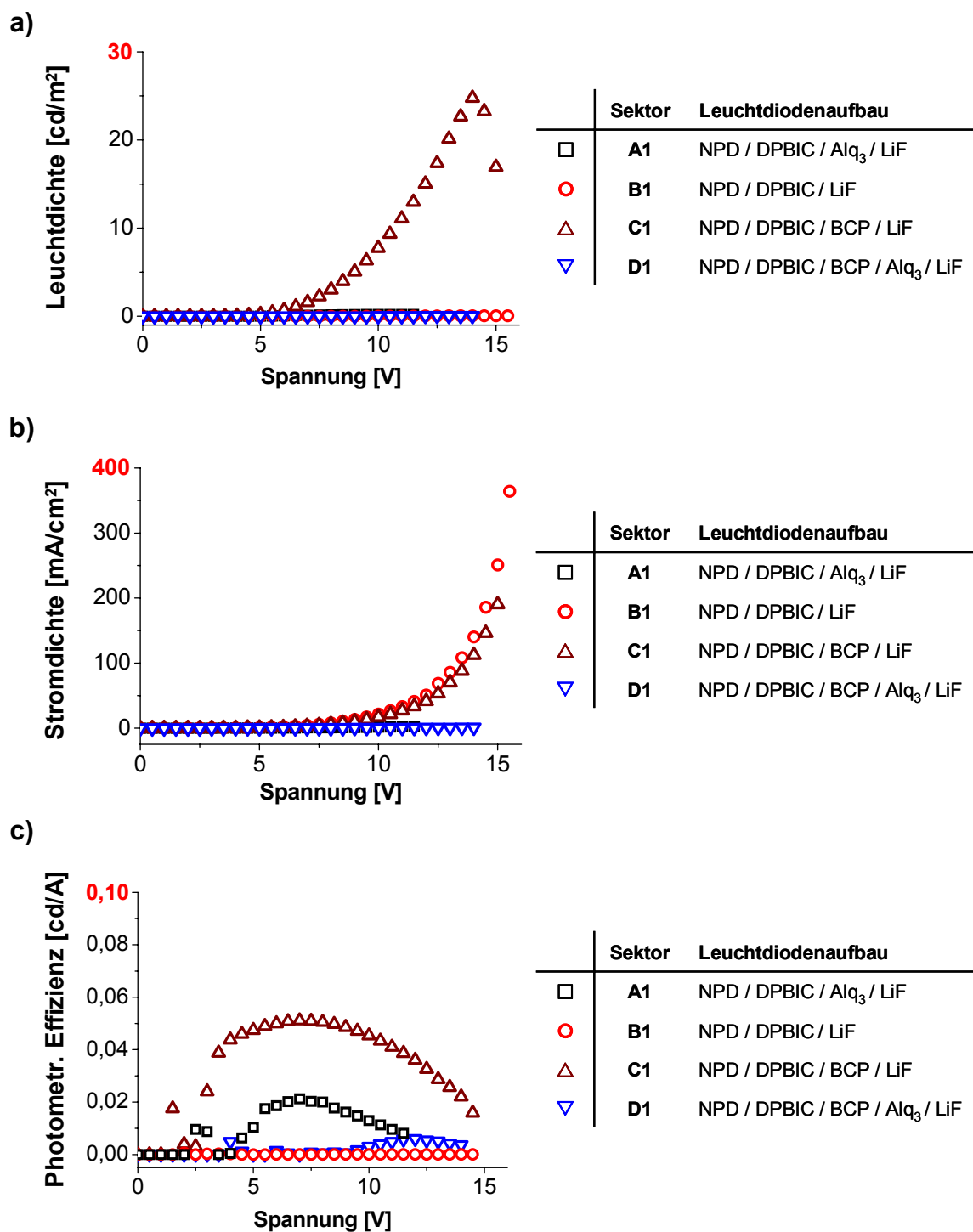


Abbildung 3.128: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren A1 bis D1 mit NPD 4, mit unterschiedlichen Leuchtdiodenaufbauten und dem Isomerengemisch DPBIC 17 als Emittiermaterial.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

In Tabelle 3.40 sind die Effizienzdaten und die zugehörigen Spannungen bei einer Leuchtdichte von 0,1 und 10 cd/m² der Sektoren **A1** und **C1** zusammengestellt. In Sektor **C1** werden die effizientesten Leuchtdioden mit einer Effizienz von 0,042 cd/A bei einer Leuchtdichte von 10 cd/m² und der Spannung von 11 V gemessen. Sektor **B1** erreicht diese Leuchtdichten nicht und die Leuchtdioden des Sektors **D1** degradieren bevor sie zu leuchten beginnen. Wie zu erwarten zeigt sich, dass DPBIC **17** allein ohne Matrix als Emitter ungeeignet ist.

Tabelle 3.40: Effizienzen und zugehörige Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 1** mit variierendem Schichtaufbau und dem DPBIC **17** Isomerengemisch als Emittermaterial bei den Leuchtdichten 0,1 und 10 cd/m².

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	bei 0,1 cd/m ²		bei 10 cd/m ²	
		Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	NPD / DPBIC / Alq ₃ / LiF	3*10 ⁻⁴	6,7	-	-
B1	NPD / DPBIC / LiF	-	-	-	-
C1	NPD / DPBIC / BCP / LiF	0,044	4,2	0,042	10,7
D1	NPD / DPBIC / BCP / Alq ₃ / LiF	-	-	-	-

Wie weiter oben schon erwähnt, zeigt die Elektrolumineszenzkurve der Leuchtdiode ITO / NPD / DPBIC / Alq₃ / LiF / Al (Abbildung 3.129, Sektor **A1**), dass die Emission ausschließlich von der Alq₃ **6**-Schicht mit der maximalen Emissionswellenlänge bei 509 nm herrührt. Die Leuchtdioden ITO / NPD / DPBIC / BCP / LiF / Al (**C1**) zeigen ein für NPD **4** als Emitter vergleichbares Emissionsspektrum. Bei Leuchtdioden bestehend aus ITO / NPD / BCP / LiF / Al in denen NPD **4** emittiert, wurde eine ähnliche, aber etwas schmalere Elektrolumineszenzkurve gemessen (Abbildung 3.134). Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass NPD **4** bei den ITO / NPD / DPBIC / BCP / LiF / Al (**C1**) Leuchtdioden mitleuchtet. Die Breite der Kurve führt dazu, dass die Leuchtdiode türkis erscheint und nicht blau, wie vom Emissionsmaximum ausgehend zu erwarten wäre. Die Leuchtdiode ITO / NPD / DPBIC / LiF / Al (**B1**) hat das Emissionsmaximum bei 433 nm. Dieses Emissionsmaximum ist auch im Pulverspektrum erkennbar (Abbildung 3.110), was für eine Emission von DPBIC **17**

spricht. Die Leuchtdioden ITO / NPD / DPBIC / BCP / Alq₃ / LiF / Al (**D1**) degradierten zu schnell, um von ihnen Elektrolumineszenzaufnahmen machen zu können.

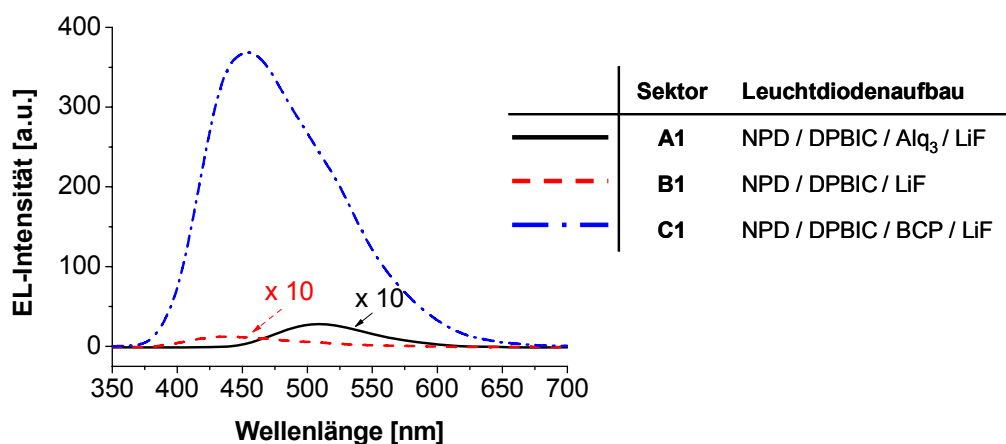


Abbildung 3.129: Elektrolumineszenzaufnahmen der Leuchtdioden aus Sektor **A1**, **B1** und **C1** mit systematisch variierendem Schichtaufbau und dem DPBIC **17** Isomerengemisch als Emittiermaterial. Aufgenommen bei einer Spannung von 10 V.

Aus einem Vergleich der Emissionsmaxima (Tabelle 3.41) geht hervor, dass das Einfügen einer BCP **5**- oder Alq₃ **6**-Schicht zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums führt. Die Einführung der Lochblockierschicht kann dazu führen, dass eine Rekombination verstärkt auch in der NPD **4**-Schicht möglich wird.

Tabelle 3.41: Emissionsmaxima der Leuchtdioden der Sektoren **A1**, **B1** und **C1** mit systematisch variierendem Schichtaufbau und dem DPBIC **17** Isomerengemisch als Emittiermaterial.

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	Elektrolumineszenz
		λ_{\max} [nm]
A1	NPD / DPBIC / Alq ₃ / LiF	509
B1	NPD / DPBIC / LiF	433
C1	NPD / DPBIC / BCP / LiF	447
D1	NPD / DPBIC / BCP / Alq ₃ / LiF	-

Bei der Aufnahme der Elektrolumineszenzkurven zeigt sich, dass das Emissionsmaximum des Sektors **C1** von der angelegten Spannung abhängt. Dabei verschiebt sich das Maximum hypsochrom von 470 nm bei 5 V nach 445 nm bei 13 V

(Abbildung 3.130). Die Verschiebung kommt dadurch zustande, dass sich bei höherem Potential die Rekombinationszone in Richtung NPD 4/ DPBIC 17-Grenzschicht verschiebt. Die Schulter die bei ca. 500 nm zu sehen ist, kann vermutlich auf die Bildung von Excimeren oder auf die Bildung von Exciplexen zwischen DPBIC 17 und BCP 5 zurückgeführt werden.

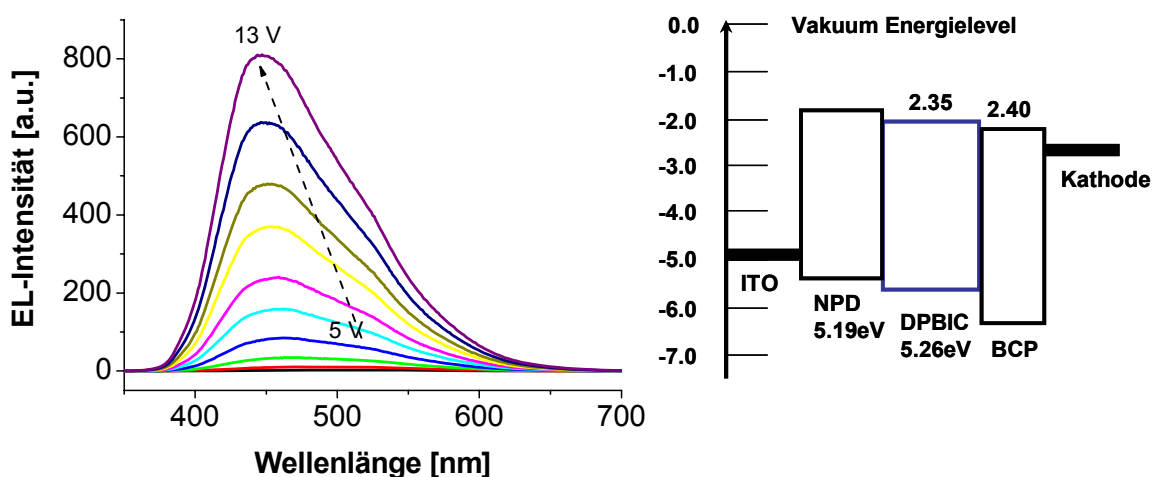
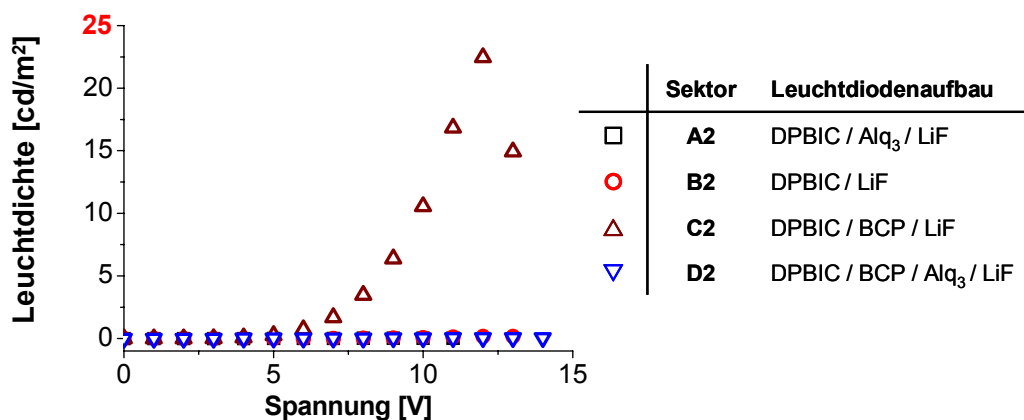


Abbildung 3.130: Links: Spannungsabhängigkeit des Emissionsmaximums der Leuchtdiode ITO / NPD / DPBIC / BCP / LiF / Al. Rechts: Energieniveauschema der entsprechenden Leuchtdiode. Bei einer Spannungserhöhung von 5 auf 13 V, verschiebt sich das Emissionsmaximum hypsochrom von 470 nm auf 445 nm. Diese Verschiebung des Emissionsmaximums kommt durch die Verschiebung der Rekombinationszone von der DPBIC / BCP – zur DPBIC / NPD – Grenzschicht zustande.

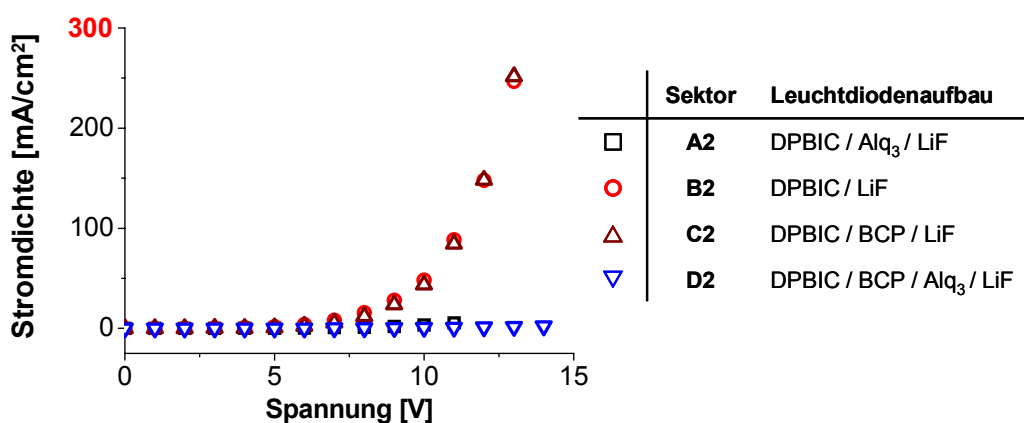
Eine Möglichkeit dieser Verschiebung entgegenzuwirken wäre es eine Elektronenblockierschicht zwischen NPD 4 und DPBIC 17 einzuführen.

Die Leuchtdioden ohne die Lochtransportschicht NPD 4 (**Reihe 2**) liefert zu den Leuchtdioden mit NPD 4 (**Reihe 1**) vergleichbare Ergebnisse (Abbildung 3.131). Die Leuchtdioden mit dem Aufbau ITO / DPBIC / BCP / LiF / Al (Sektor C2) zeigen auch in diesem Aufbau die besten Eigenschaften. Hier allerdings gefolgt von den Leuchtdioden mit dem Aufbau ITO / DPBIC / LiF / Al (**B2**). Leuchtdioden, die eine Alq₃ 6-Schicht enthalten, erwiesen sich als äußerst ineffizient und instabil.

a)



b)



c)

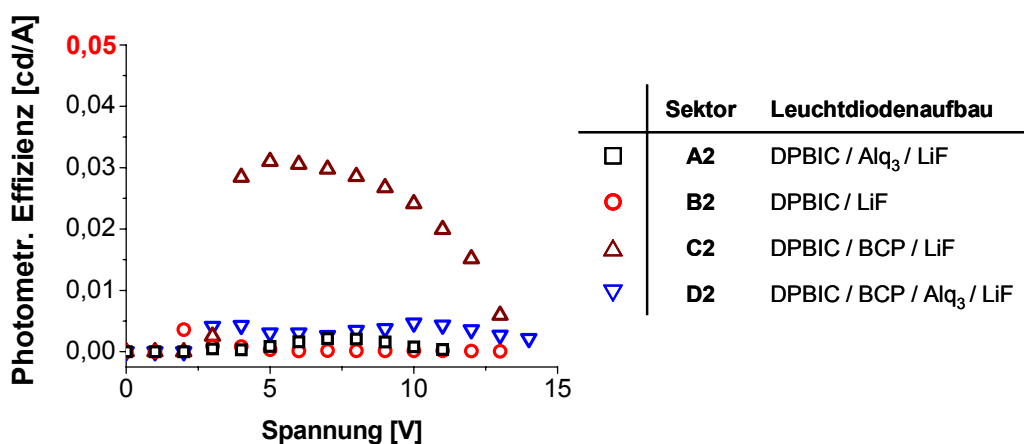


Abbildung 3.131: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren A2 bis D2 ohne NPD 4, mit unterschiedlichen Leuchtdiodenaufbauten und dem Isomerengemisch DPBIC 17 als Emittiermaterial.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

In Tabelle 3.42 sind die Effizienzen mit den zugehörigen Spannungen der Sektoren **B2** und **C2** bei den Leuchtdichten 0,1 und 10 cd/m² zusammengestellt. Die Leuchtdioden aus den Sektoren **A2** und **D2** mit Alq₃ **6** als Elektronentransportschicht degradieren bevor sie diese Leuchtdichte erreichen. Mit einer Effizienz von 0,03 cd/A bei 0,1 cd/m² sind die Leuchtdioden aus Sektor **C2** die Effizientesten.

Tabelle 3.42: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 2** mit systematisch variierendem Schichtaufbau und reinem DPBIC **17** als Emittiermaterial bei den Leuchtdichten 0,1 und 10 cd/m².

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	bei 0,1 cd/m ²		bei 10 cd/m ²	
		Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A2	DPBIC / Alq ₃ / LiF	-	-	-	-
B2	DPBIC / LiF	2*10 ⁻⁴	10,5	-	-
C2	DPBIC / BCP / LiF	0,029	4,2	0,024	9,9
D2	DPBIC / BCP / Alq ₃ / LiF	-	-	-	-

Die Emissionsmaxima sind verglichen mit den Leuchtdioden der **Reihe 1** (Abbildung 3.129) bathochrom verschoben (Abbildung 3.132).

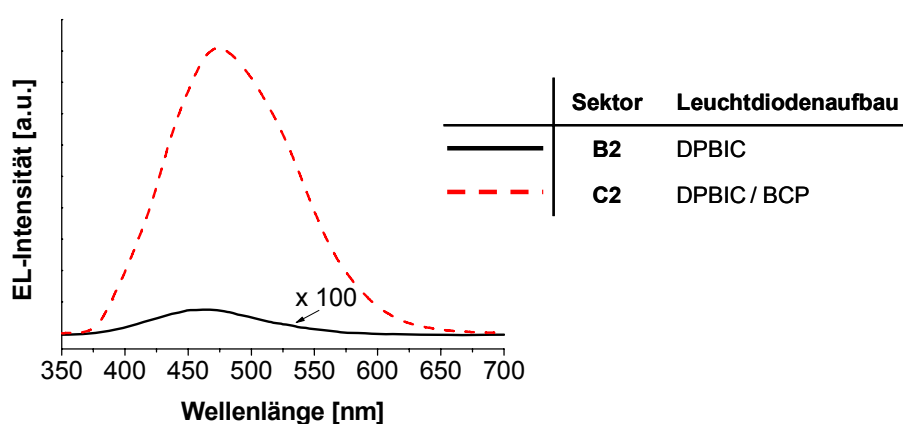


Abbildung 3.132: Elektrolumineszenzkurven der Sektoren **B2** und **C2** mit systematisch variierendem Schichtaufbau und reinem DPBIC **17** als Emittiermaterial, aufgenommen bei einer Spannung von 7 V.

Das Elektrolumineszenzmaximum der Leuchtdiode ITO / DPBIC / LiF / Al (**B2**) (Tabelle 3.43) liegt bei 460 nm, was dem Pulverspektrum mit einem hohen mer-Isomeren Anteil (fac / mer = 2,3 / 1) entspricht. Das Emissionsmaximum der ITO / DPBIC / BCP / LiF / Al (**C1**) Leuchtdioden (Tabelle 3.43) liegt etwas längerwellig bei 470 nm, was ebenfalls für einen relativ hohen mer-Isomerenanteil spricht oder dass sich hier Excimer oder Exciplexe ausbilden.

Tabelle 3.43: Emissionsmaxima der Leuchtdioden der Sektoren **B2** und **C2** mit systematisch variierendem Schichtaufbau und reinem DPBIC **17** als Emitttermaterial.

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	Elektrolumineszenz
		λ_{\max} [nm]
B2	DPBIC	460
C2	DPBIC / BCP	470

Ein Vergleich der besten Leuchtdioden aus **Reihe 1** und **2** mit dem Aufbau NPD / DPBIC / BCP / LiF bzw. DPBIC / BCP (Sektoren **C1** bzw. **C2**) zeigt, dass die Leuchtdioden des Sektors **C2** bei etwas niedrigerer Spannung zu leuchten beginnen und die Injektion von Ladungen etwas einfacher ist als in Sektor **C1** (Abbildung 3.133). Dieser Unterschied kann mit der zusätzlichen organischen Schicht NPD **4** der Leuchtdioden des Sektors **C1** begründet werden. Bei den Effizienzdaten schneiden die Leuchtdioden des Sektors **C1** effizienter ab. Ob DPBIC **17** als Lochleiter geeignet ist, müssten weitere Versuche mit Leuchtdioden höherer Effizienz und/oder einem anderen Emitttermaterial zeigen.

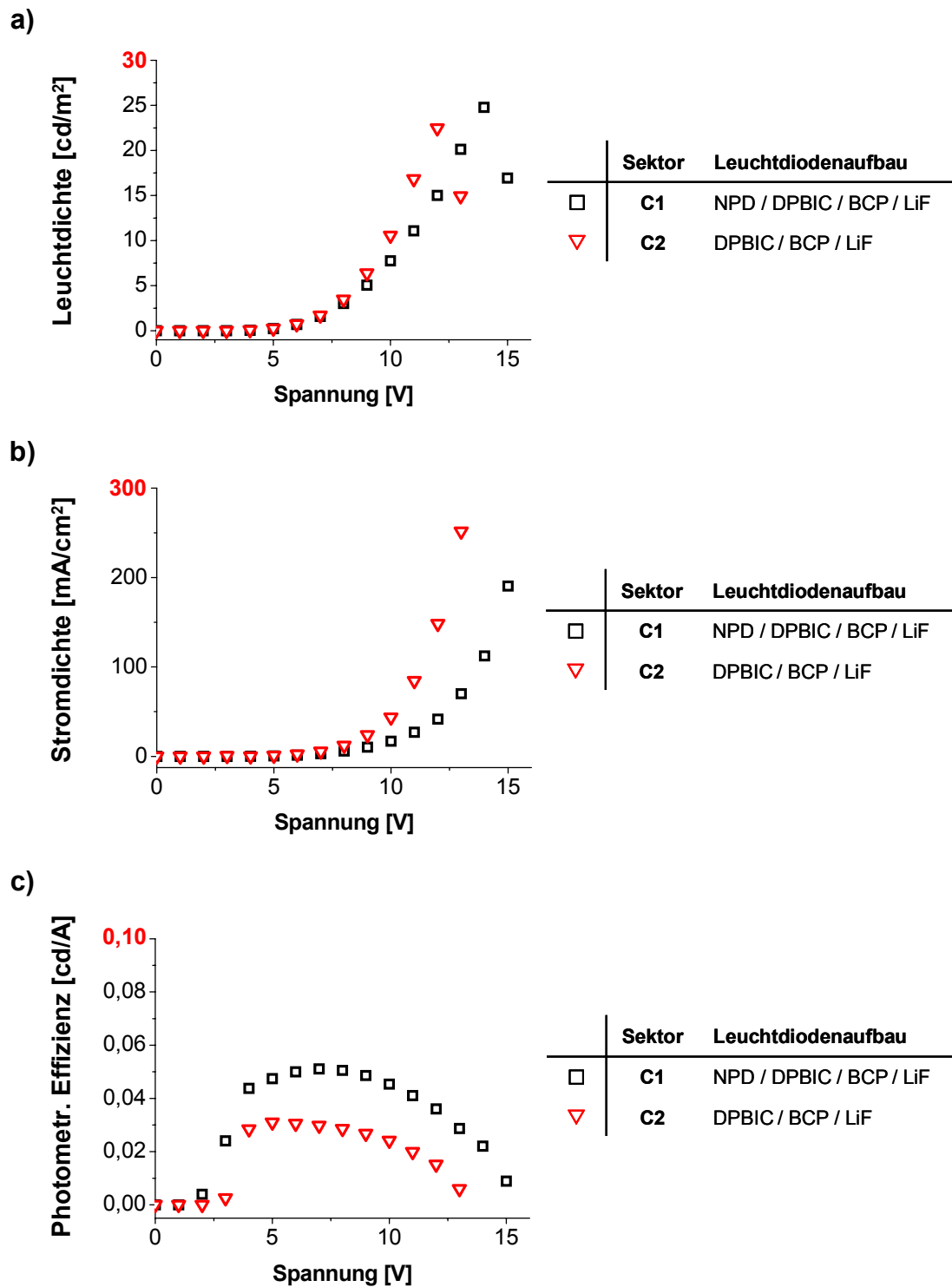


Abbildung 3.133: Vergleich der Charakteristika der besten Leuchtdioden aus **Reihe 1** mit NPD 4 und 2 ohne NPD 4 (Sektoren C1 und C2).

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

In Tabelle 3.44 werden die Effizienzdaten der Sektoren **C1** und **C2** gegenüber gestellt. Dabei stellt sich heraus, dass die Leuchtdioden aus Sektor **C1** mit einer Effizienz von ca. 0,4 cd/A bei einer Leuchtdichte von 0,1 cd/m² etwas effizienter abschneiden, als die Leuchtdioden des Sektors **C2** mit einer Effizienz von ca. 0,3 cd/A bei gleicher Leuchtdichte.

Tabelle 3.44: Vergleich der Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der Sektoren **C1** und **C2** bei den Leuchtdichten 0,1 und 10 cd/m².

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	bei 0,1 cd/m ²		bei 10 cd/m ²	
		Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
C1	NPD / DPBIC / BCP / LiF	0,044	4,2	0,042	10,7
C2	DPBIC / BCP / LiF	0,029	4,2	0,024	9,9

Der Einfluss der NPD **4**-Schicht ist anhand der Elektrolumineszenzkurven ersichtlich. In Abbildung 3.134 sind die Elektrolumineszenzkurven der Leuchtdioden mit bzw. ohne NPD **4** (Sektor **C1** und **C2**) verglichen. Die Spektren wurden bei der gleichen Spannung von 9 V aufgenommen. Zusätzlich wurde zur Orientierung das Elektrolumineszenzspektrum einer ITO / 50 nm NPD / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al Leuchtdiode aus einem anderen Experiment abgebildet. Diese Leuchtdiode wurde ausgewählt um zu zeigen, dass die Emission der entsprechenden DPBIC **17**-Dioden (**C1**) nicht allein von NPD **4** stammt. Demzufolge ist die Steigerung der Effizienz gegenüber Sektor **C2** auf die zusätzliche Emission von NPD **4** zurückzuführen. Die NPD **4**-Schicht beeinflusst verbessert zwar die Effizienz (Tabelle 3.44) der Leuchtdioden, übt aber auch einen großen Einfluss auf das Emissionsmaxima bzw. die Rekombinationszone der Leuchtdioden aus (Abbildung 3.134).

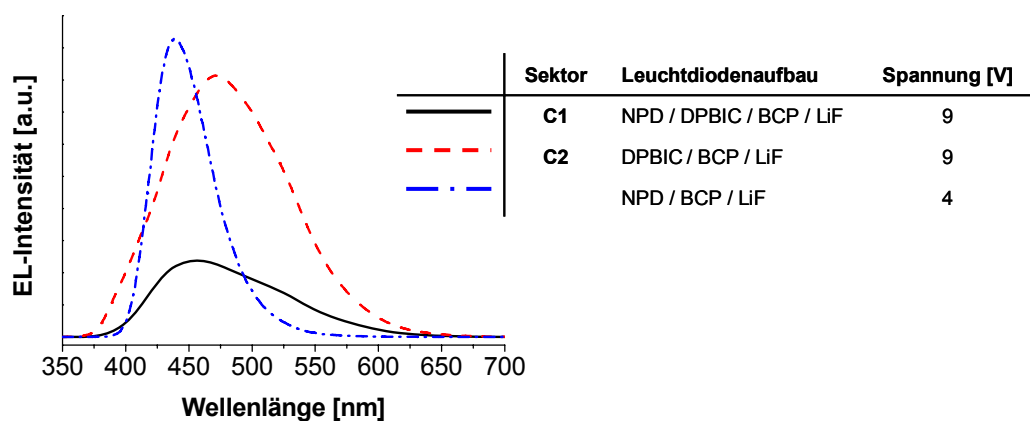


Abbildung 3.134: Elektrolumineszenzkurven der Sektoren **C1** und **C2** mit und ohne **NPD 4**, zur Orientierung ist noch die Elektrolumineszenzkurve einer **ITO / 50 nm NPD / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al** Leuchtdiode aus einem anderen Experiment abgebildet.

Der Vergleich der Emissionsmaxima (Tabelle 3.45) zeigt, dass Leuchtdioden ohne **NPD 4** deutlich bathochrom um 23 und 27 nm verschoben sind. Der Grund dafür ist, dass in den Leuchtdioden mit dem Lochleiter die Emission auf **NPD 4** zurückzuführen ist.

Tabelle 3.45: Emissionsmaxima der Elektrolumineszenz der Sektoren **C1** und **C2**, zusätzlich sind noch zur Orientierung das Maximum einer **ITO / 50 nm NPD / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al** Leuchtdiode und das Photolumineszenzmaximum des auf Quarzglas aufgedampften **DPBIC 17** und das des Pulverspektrums eingetragen.

Device	Elektrolumineszenz
	λ_{\max} [nm]
C1: NPD / DPBIC / BCP	447
C2: DPBIC / BCP	470
NPD / BCP	439
Substanz	Photolumineszenz
	λ_{\max} [nm]
DPBIC (auf Quarzglas)	453
DPBIC (Pulver, fac / mer = 2,3/1 (Abbildung 3.110))	463

Im folgenden Experiment wurde das Isomerengemisch von DPBIC **17** in CBP **2** eindotiert. Wie aus dem Energieniveauschema (Abbildung 3.135) abzulesen ist, sollte ein Energietransfer von der Matrix auf den Emitter stattfinden. Dabei handelt es sich dann um einen endothermen Übergang¹⁷¹. Diese Tatsache macht die Eigenschaften der Leuchtdiode unter anderem temperaturabhängig. Ein weiterer negativer Einfluss auf die Effizienz der Leuchtdiode ist, dass ein Energieübertrag von Gast auf die Matrix möglich ist. Dennoch können unter diesen Bedingungen effiziente Leuchtdioden hergestellt werden, wie C. Adachi *et al.*¹⁷¹ zeigen.

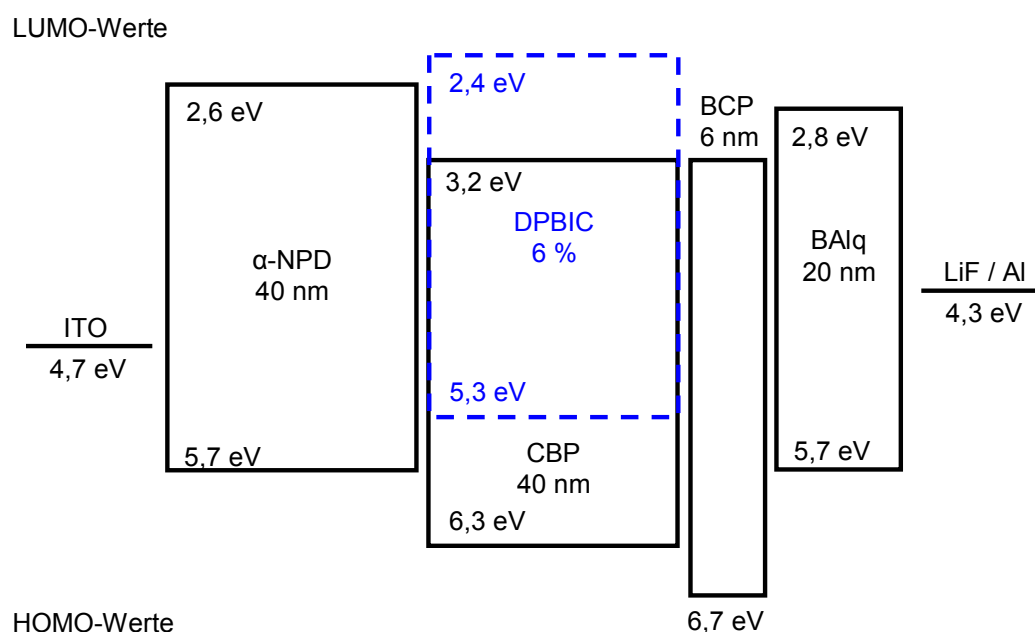


Abbildung 3.135: Energieniveauschema der Leuchtdiode

ITO / NPD / CBP + DPBIC / BCP / BALq / LiF / Al.

Im Vergleich zum vorhergehenden Experiment, wurde Alq_3 durch Aluminium (III) Bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-phenylphenolat (BALq **21**)¹⁷² ersetzt, um die unerwünschte grüne Emission des Alq_3 **6** zu vermeiden. Auf diese Weise werden die guten Elektronentransporteigenschaften beibehalten und die Emissionsfarbe der Leuchtdioden insgesamt nach Blau verschoben.

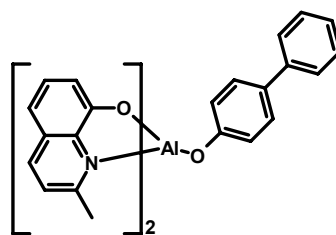
**21**

Abbildung 3.136: Strukturformel des Aluminium (III) Bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-phenylphenolat **21** (BAIq).

Ansonsten folgt die kombinatorische Sektorenbibliothek dem bekannten Schema (Abbildung 3.137) mit systematisch variierendem Schichtaufbau. Ein Unterschied zu den bisherigen Sektorenbibliotheken, die diesem Schema gefolgt sind ist, dass sowohl in **Reihe 1** als auch in **Reihe 2** eine Lochtransportschicht aufgedampft wird, da sich herausgestellt hat, dass bei kleiner Komplexkonzentration die Leuchtdioden ohne Lochtransportschicht nicht betriebstauglich sind. Der Unterschied zwischen **Reihe 1** und **2** besteht aus unterschiedlichen Konzentrationen von DPBIC **17** in CBP **2**. In **Reihe 1** beträgt das [Gast : Matrix]-Verhältnis [6:94], in **Reihe 2** ist dieses Verhältnis [3:97].

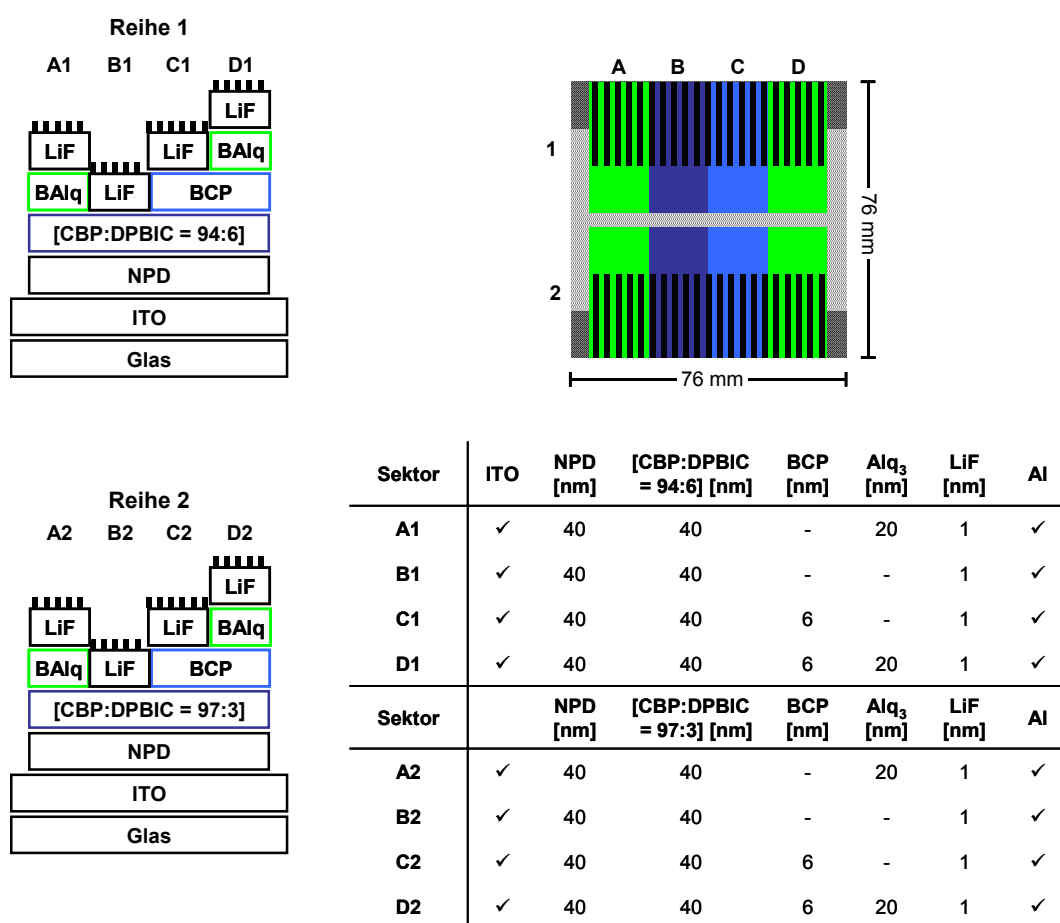


Abbildung 3.137: Schemazeichnung der kombinatorischen Sektorenbibliothek zur Untersuchung von Leuchtdioden mit unterschiedlicher CBP **2** und DPBIC **17** Zusammensetzung und systematisch variierendem Schichtaufbau.

Links: schematische Darstellung des Diodenaufbaus, jeweils mit einem [DPBIC : CBP] – Verhältnis von [6:94], **Reihe 1** bzw. [3:97], **Reihe 2**. Die Schematische Darstellung gibt nur den Aufbau, nicht das Schichtdickenverhältnis wieder. Rechts oben: Draufsicht auf das Substrat mit Sektoreinteilung und Maßstab. Rechts unten: Legende der organischen Schichten mit Schichtdickenangabe. Der Entwicklung dieses Experiments liegt zugrunde, die Auswirkungen unterschiedlicher Gast/Matrix–Zusammensetzungen und verschiedener Schichtabfolgen auf die Eigenschaften der Leuchtdiode zu untersuchen.

Der Aufdampfprozess verläuft ähnlich, wie bei dem vorherigem Experiment, mit dem Unterschied, dass 40 nm NPD **4** über die gesamte Substratfläche gleichmäßig aufgedampft wurde. Im nachfolgenden Schritt wurde CBP **2** und DPBIC **17** coverdampft mit einer Schichtdicke von 40 nm, in **Reihe 1** wurde DPBIC **17** mit der Konzentration von 6 % aufgedampft, in **Reihe 2** wurde DPBIC **17** mit einem Anteil von 3 % aufgedampft. Die Sektoren **C1**, **C2**, **D1** und **D2** wurden anschließend mit

6 nm BCP **5** bedampft, nachfolgend die Sektoren **A1**, **A2**, **D1** und **D2** mit 20 nm BA1q **21**. Den Abschluss bilden wie immer eine 1 nm dicke LiF-Schicht und die Al-Kathoden.

Die Charakterisierung der Leuchtdioden ergab hier, dass die Leuchtdioden mit dem Aufbau NPD / [DPBIC : CBP] / BCP (Sektor **C1**) am hellsten und effizientesten sind (Abbildung 3.138). Die Leuchtdioden besitzen, bis auf die Leuchtdioden aus Sektor **B1**, alle den gleichen Onset bei ca. 3,5 V. Die Leuchtdioden aus Sektor **C1** gewinnen aber schneller an Helligkeit, so dass dort Ladungen wohl leichter transportiert werden. Allerdings degradieren die Leuchtdioden im Vergleich zu den Leuchtdioden aus den übrigen Sektoren **A1**, **B1** und **D1** schneller. Eine zusätzliche BA1q **21**-Schicht oder BA1q **21** anstatt von BCP **5** verbessert die Stabilität der Leuchtdioden¹⁷², so dass diese bei höherer Spannung betrieben werden können (Abbildung 3.138). Die Leuchtdioden ohne BCP **5** und/oder BA1q **21** schneiden erwartungsgemäß ineffizient ab. Da aber die Stromdichte vergleichbar mit den anderen Leuchtdioden ist, scheint die Ladung ohne Rekombination durch die organische Schicht zu fließen oder es kommt wegen der Nähe der Emitterschicht zur Kathode zum Kathodenquenching.

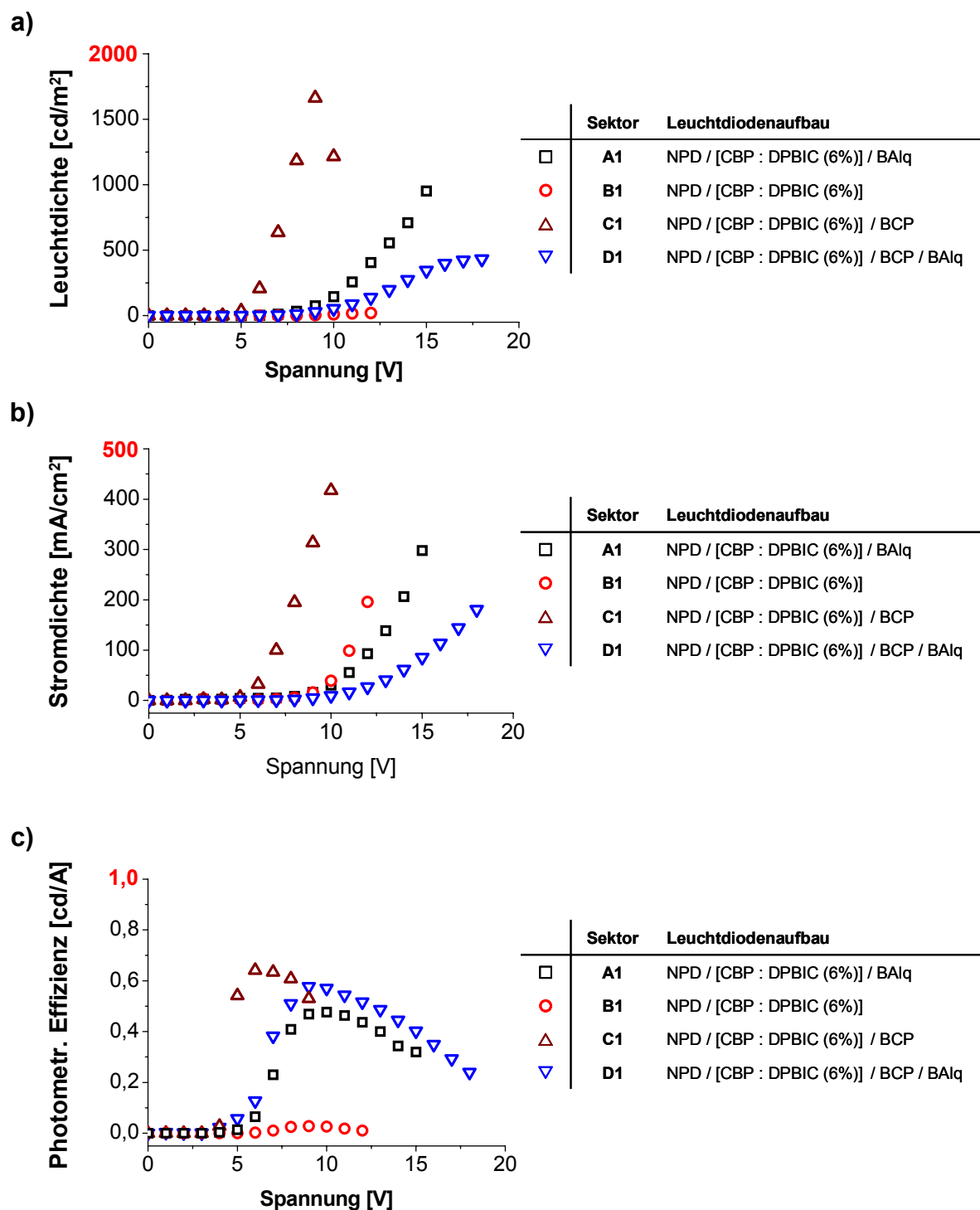


Abbildung 3.138: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren **A1** bis **D1**, mit einer 6%igen DPBIC 17 Dotierung in CBP 5 als Emitterschicht zur systematischen Untersuchung verschiedener Funktionsschichtabfolgen.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 erweisen sich die Leuchtdioden des Sektors **C1** mit einer Effizienz von $0,6 \text{ cd/A}$ bei einer Spannung von $5,5 \text{ V}$ als die Effizientesten (Tabelle 3.46). Es folgen die Leuchtdioden aus Sektor **A1** mit einer Effizienz von $0,5 \text{ cd/A}$, allerdings erst bei einer Spannung von $9,4 \text{ V}$.

Tabelle 3.46: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 1** mit variierendem Schichtaufbau und dem Isomeregemisch DPBIC **17** in CBP **2** mit 6% eindotiert als Emittiermaterial bei den Leuchtdichten 1 und 100 cd/m^2 .

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	bei 1 cd/m^2		bei 100 cd/m^2	
		Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A1	NPD / [CBP : DPBIC (6%)] / BA1q	0,02	5,3	0,47	9,4
B1	NPD / [CBP : DPBIC (6%)]	0,02	7,7	-	-
C1	NPD / [CBP : DPBIC (6%)] / BCP	0,03	4,0	0,62	5,5
D1	NPD / [CBP : DPBIC (6%)] / BCP / BA1q	0,10	5,7	0,02	11,2

Die Elektrolumineszenzspektren sind nahezu unbeeinflusst von den unterschiedlichen Schichtenabfolgen (Abbildung 3.139).

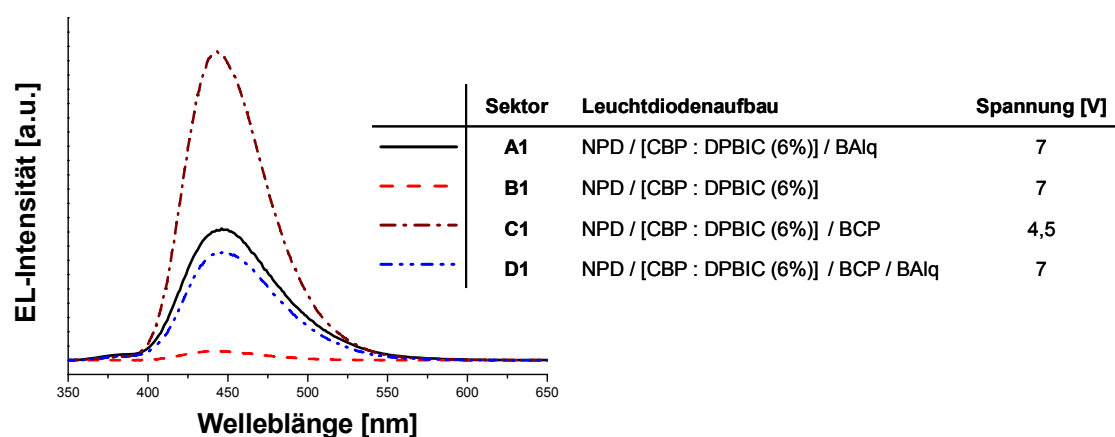


Abbildung 3.139: Elektrolumineszenzkurven der Leuchtdioden der Sektoren **A1**, **B1**, **C1** und **D1** zur systematischen Untersuchung unterschiedlicher Funktionsschichtabfolgen.

Wie vorher schon erwähnt, sind die Emissionsmaxima der Leuchtdioden nur leicht verschoben (Tabelle 3.47). Allein gibt es einen kleinen Unterschied zwischen den Leuchtdioden ohne, Emissionsmaximum bei 443 nm , und mit BA1q **21**,

Emissionsmaximum bei 446 nm. Ausgehend von der Lage des Emissionsmaximums, ist davon auszugehen, dass die Lichtemission vorwiegend aus der NPD **4**-Schicht stammt. Denn die vorhergehenden Versuche haben gezeigt, dass die Emission der DPBIC **17**/CBP **2**-Emitterschicht für das Isomerengemisch zwischen 450 und 470 nm oder für das fac-Isomer bei 410 nm liegen müsste. Der Grund für die NPD **4** Emission könnte sein, dass bei diesem Leuchtdiodenaufbau die Matrix CBP **2** auch lochblockende Eigenschaften besitzt und deshalb die Löcher größtenteils in der NPD **4**-Schicht verbleiben. DPBIC **17** selbst hat zwar lochleitende Eigenschaften, was aber bei der relativ geringen Konzentration keinen ausschlaggebenden Einfluss haben dürfte. Viel schwerwiegender bei DPBIC **17** ist wohl das relativ hoch liegende LUMO-Niveau, so dass nur schwer Elektronen auf den Komplex übertragen werden. Wahrscheinlicher ist in diesem Fall, dass die Elektronen von CBP **2** direkt auf das im Vergleich zu DPBIC **17** tiefer liegende LUMO-Niveaus des NPDs **4** übertragen werden und es in dieser Schicht zur Rekombination und Emission kommt.

Tabelle 3.47: Emissionswellenlängen der Maxima der Elektrolumineszenz der Sektoren **A1**, **B1**, **C1** und **D1** zur systematischen Untersuchung variierender Funktionsschichten.

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	Elektrolumineszenz λ_{\max} [nm]
A1	NPD / [CBP : DPBIC (6%)] / BA1q	446
B1	NPD / [CBP : DPBIC (6%)]	442
C1	NPD / [CBP : DPBIC (6%)] / BCP	443
D1	NPD / [CBP : DPBIC (6%)] / BCP / BA1q	447

Von dieser Annahme ausgehend, ist es nicht verwunderlich, dass die Leuchtdioden in **Reihe 2**, mit nur 3 % DPBIC **17**-Anteil, nahezu identische Trends zeigen (Abbildung 3.140).

Die Leuchtdioden mit BCP **5** (Sektor **C2**) als letzte organische Schicht, zeigen die höchste Leuchtdichte und Effizienz, und dass schon bei vergleichsweise niedrigen Spannungen. Dafür funktionieren die Leuchtdioden mit BA1q **21** (**A2** und **D2**) auch noch bei höheren Spannungen. Wiederum schneiden die Leuchtdioden ohne BCP **5** und BA1q **21** (**B2**) am ineffizientesten ab.

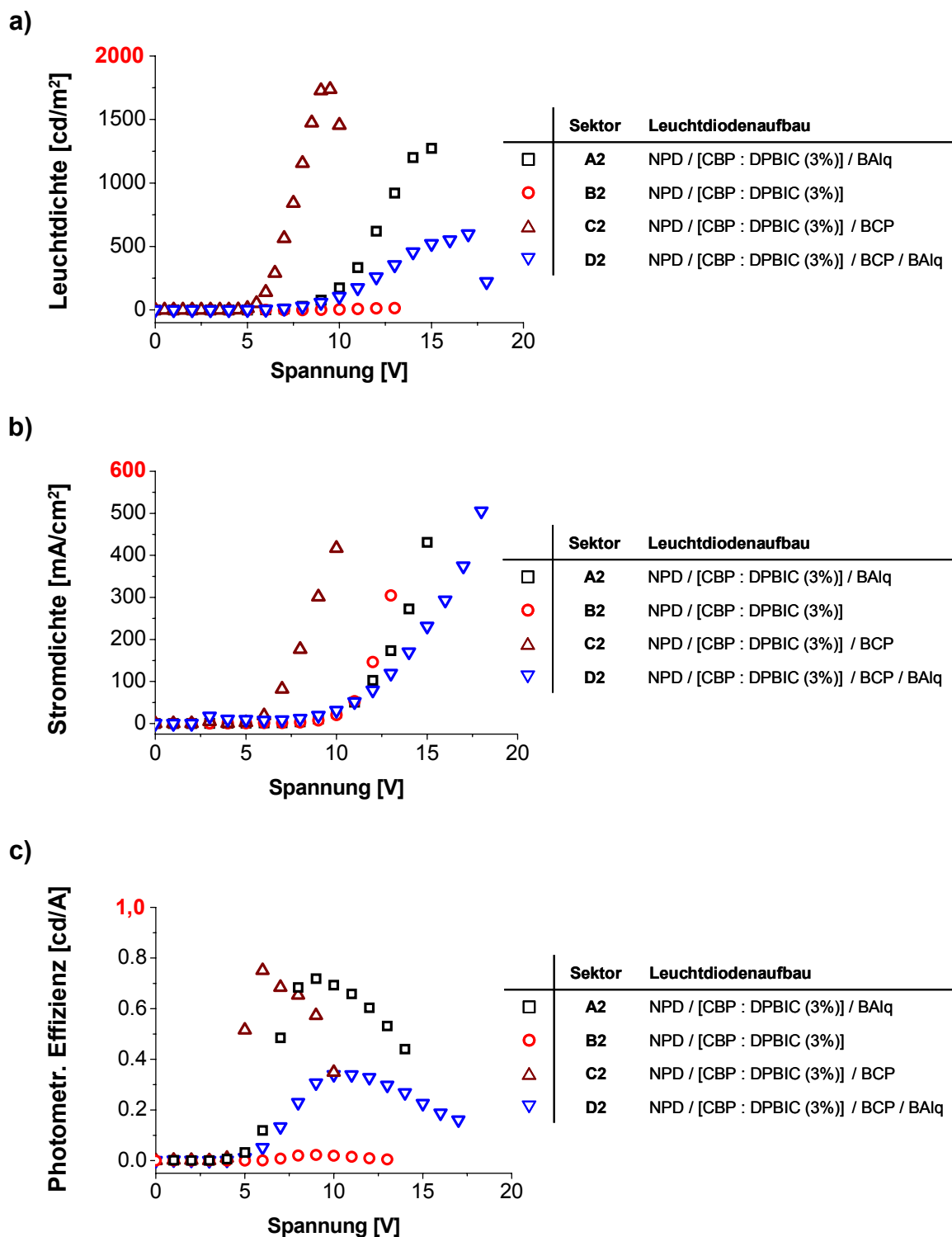


Abbildung 3.140: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren **A2** bis **D2**, mit einer 3%igen DPBIC 17 Dotierung in CBP als Emitterschicht zur systematischen Untersuchung verschiedener Funktionsschichtabfolgen.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

In dieser Reihe zeigen die Leuchtdioden des Sektors **A2** und **C2** die gleiche Effizienz von 0,7 cd/A bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 (Tabelle 3.48). Vergleichbar mit den Leuchtdioden der **Reihe 1** (Tabelle 3.46), erreichen die Leuchtdioden des Sektors **C2** diese Effizienz schon mit Spannungen von 5,8 V, während in Sektor **A2** diese Effizienz erst bei 9,3 V erreicht wird.

Tabelle 3.48: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 2** mit variierendem Schichtaufbau und 3 % Isomergemisch DPBIC **17** eindotiert in CBP **2** als Emittermaterial bei den Leuchtdichten 1 und 100 cd/m^2 .

Sektor	Leuchtdiodenaufbau	bei 1 cd/m^2		bei 100 cd/m^2	
		Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
A2	NPD / [CBP : DPBIC (3%)] / BA1q	0,09	5,7	0,72	9,3
B2	NPD / [CBP : DPBIC (3%)]	0,03	8,5	-	-
C2	NPD / [CBP : DPBIC (3%)] / BCP	0,12	4,4	0,71	5,8
D2	NPD / [CBP : DPBIC (3%)] / BCP / BA1q	0,01	4,9	0,34	9,9

Bei den Elektrolumineszenzkurven ist die Unterscheidung zwischen den Leuchtdioden mit und ohne BA1q **21** nur noch aufgrund der unterschiedlichen Kurvenbreite zu treffen, während die Maxima auf derselben Wellenlänge liegen.

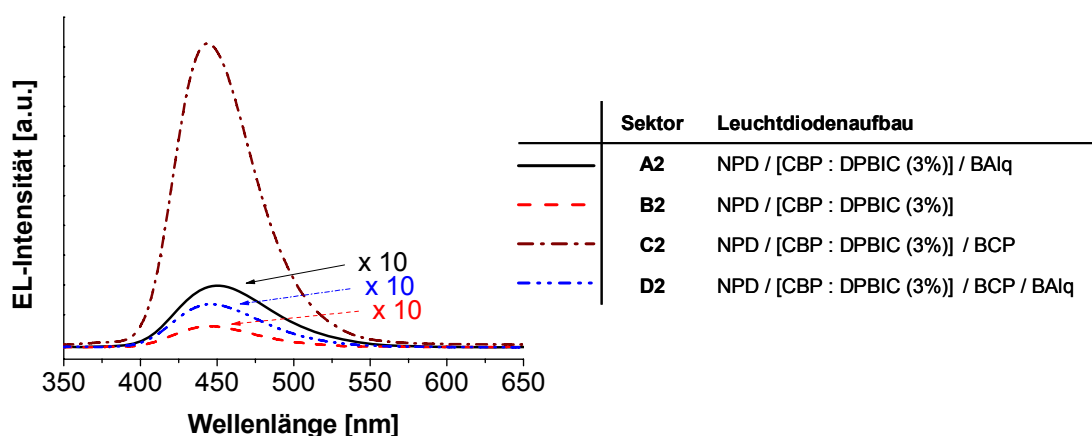


Abbildung 3.141: Elektrolumineszenzkurven der Sektoren **A2**, **B2**, **C2** und **D2** mit systematisch variierender Funktionsschichtabfolge. Aufgenommen bei einer Spannung von 5 V.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass ein hoher Prozentsatz der Emission aus der NPD **4**-Schicht stammen muss ist, dass sich die effizientesten Leuchtdioden in dieser kombinatorischen Library mit dem Aufbau ITO / NPD / [DPBIC : CBP] / BCP sowohl mit einem DPBIC **17**-Anteil von 3 % als auch von 6 % kaum voneinander unterscheiden. Die Leuchtdioden mit 3 % DPBIC **17**-Anteil zeigen eine maximale Leuchtdichte von 1738 cd/m^2 bei einer Spannung von 9,5 V und eine maximale Effizienz von 0,75 cd/A bei 6 V. Die Leuchtdioden mit 6 % DPBIC **17** liegen ungefähr im selben Bereich mit der maximalen Leuchtdichte von 1663 cd/m^2 bei einer Spannung von 9 V und einer maximalen Effizienz von 0,63 cd/A bei 7 V.

Neben CBP **2** wurden noch andere Matrixmaterialien getestet, wie zum Beispiel 4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl **18** (DPVBi) (Abbildung 3.112). Da dieses Matrixmaterial selbst im blauen Bereich fluoresziert (Abbildung 3.142), ergibt sich auch hier das Problem, klar zu unterscheiden, in wie weit die detektierte Emission von DPBIC **17** oder dem Matrixmaterial stammt. Das HOMO-Niveau dieser Matrix liegt bei etwa 5,4 eV und damit nahe bei dem des NPDs **4**, was zumindest den Lochtransport erleichtern sollte. Aber auch die Barriere zwischen den LUMO-Niveaus wurde reduziert, denn das LUMO-Niveau des DPVBi **18** liegt bei 2,8 eV (vergleiche Abbildung 3.135).

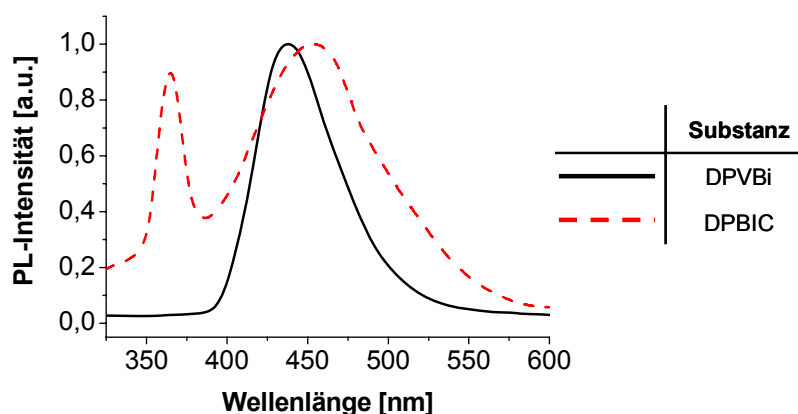


Abbildung 3.142: Photolumineszenzspektren der auf ein Quarzglassubstrat aufgedampften Substanzen 4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl **18** (DPVBi) und DPBIC **17**.

Das Emissionsmaximum des Isomerengemisches DPBIC **17** liegt etwas längerwelliger mit 454 nm, als das des Matrixmaterials mit 438 nm (Tabelle 3.49).

Tabelle 3.49: Maxima der Fluoreszenz des Matrixmaterials 4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl **18** (DPVBi) und des Emitters DPBIC **17**.

Photolumineszenz	λ_{max} [nm]
DPVBi	438
DPBIC	454

Betrachtet man die Substanzklassen, die für den Aufbau einer Leuchtdiode in Frage kommen (Abbildung 3.137), dann sind einige Materialien dabei, die im blauen Bereich fluoreszieren. Um den Bereich möglichst einzugrenzen wird zunächst auf den Elektronenleiter BA1q **21** verzichtet, dabei verliert die Leuchtdiode zwar an Stabilität, aber eine potentielle mögliche Quelle für eine blaue Emission wird ausgeschlossen. Des Weiteren wurde die kombinatorische Sektorenbibliothek so geplant, dass verschiedene Leuchtdiodenaufbauten miteinander verglichen werden können (Abbildung 3.143). Das bedeutet, dass neben Sektoren mit unterschiedlicher Gast/Matrix-Verhältnissen von [0:100], [1:99], [3:97], [6:94] und [100:0] (Sektoren **A** – **E**), Referenzsektoren mit reiner Matrix (Sektor **A**) und reinem Emitter (Sektor **E**) aufgedampft werden, um systematisch die Quelle der Emission untersuchen zu können. In **Reihe 2** wurde auf die NPD **4**-Schicht verzichtet, um die eventuell blaue Emission des NPDs **4** auszuschließen. Dies beinhaltet zwar das Risiko, dass ohne Lochleiter die Leuchtdioden nicht funktionieren, da aber ist das HOMO-Niveau von DPVBi **18** vergleichbar mit dem des NPDs **4** ist (Abbildung 3.144) und daher den Lochtransport übernehmen dürfte.

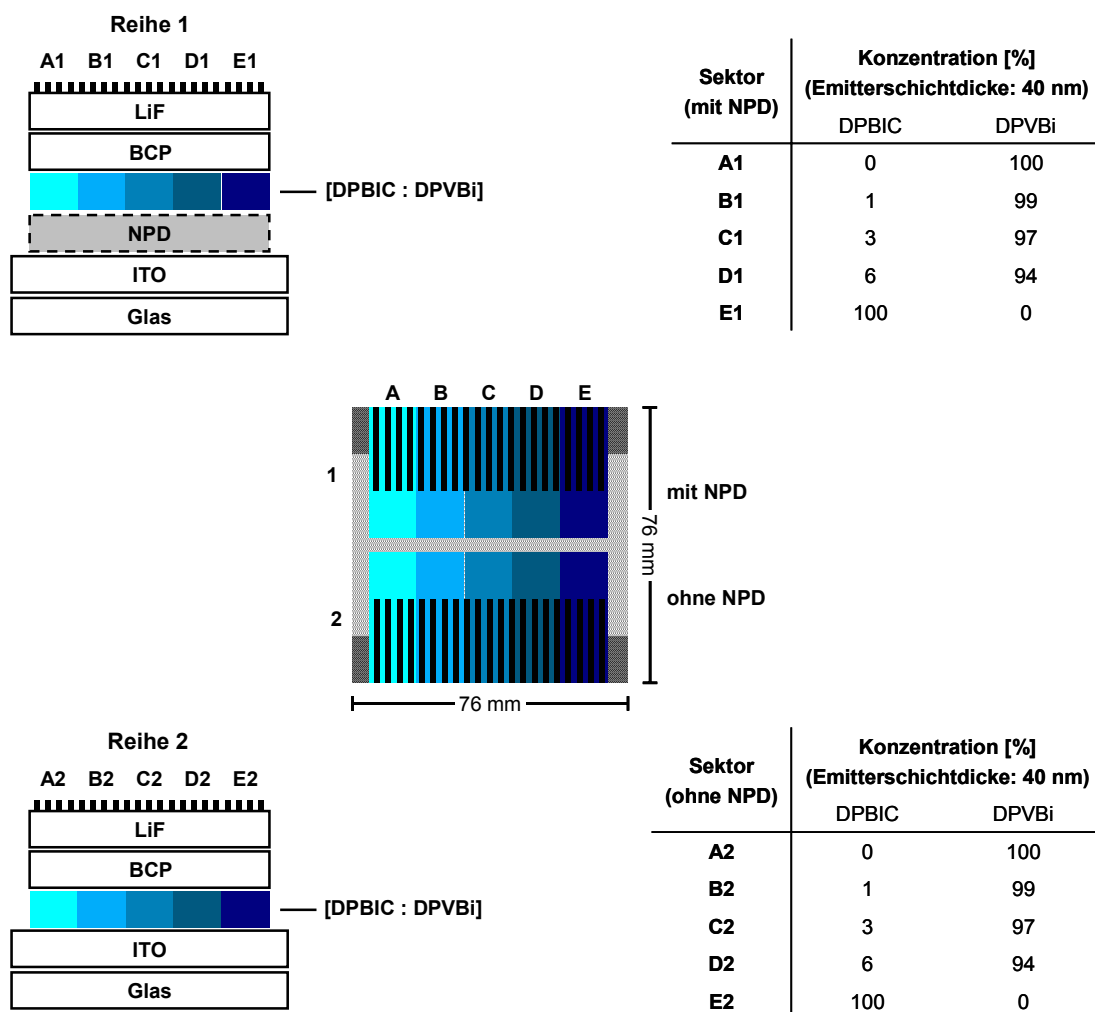


Abbildung 3.143: Schemazeichnung einer kombinatorischen Sektorenbibliothek zur Untersuchung von Leuchtdioden mit unterschiedlicher DPVBi **18** und DPBIC **17** Zusammensetzung und variierendem Schichtaufbau.

Links: schematische Darstellung des Diodenaufbaus, jeweils mit einem [CBP : DPBIC] – Verhältnis von [100:0], [99:1], [97:3], [94:6] und [0:100] in den Sektoren **A**, **B**, **C**, **D** und **E**. In der **Reihe 1** werden die Leuchtdioden mit dem Lochleiter NPD **4** aufgedampft, in der **Reihe 2** ohne. Dabei dienen die Sektoren **A** und **E** mit 0 bzw. 100 % Emitteranteil als interne Referenzen. Der Leuchtdiodenaufbau für **Reihe 1** ist wie folgt:

ITO / 40 nm NPD / 40 nm [DPVBi : DPBIC] / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al, die Leuchtdioden der **Reihe 2**:

ITO / 40 nm [CBP : DPBIC] / 6 nm BCP / 1 nm LiF / Al. Die Schematische Darstellung gibt nur den Aufbau, nicht das Schichtdickenverhältnis wieder.

Mitte: Draufsicht auf das Substrat mit Sektoreinteilung und Maßstab. Rechts: Legende der Sektoren mit Angabe der Zusammensetzung.

Das Energieniveauschema (Abbildung 3.144) zeigt, dass das LUMO von DPVBi **18** näher an den von DPBIC **17** liegt, als das von CBP **2**. Es handelt sich aber immer noch bei dem Energietransfer von Matrix auf Emmitter um einen endothermen Übergang. Da DPVBi **18** selbst als Emmitter fungieren kann, ist es sehr wahrscheinlich, dass bei der Emission der analog Abbildung 3.144 aufgebauten Leuchtdioden um eine gemeinsame Emission von DPBIC **17** und DPVBi **18** handelt.

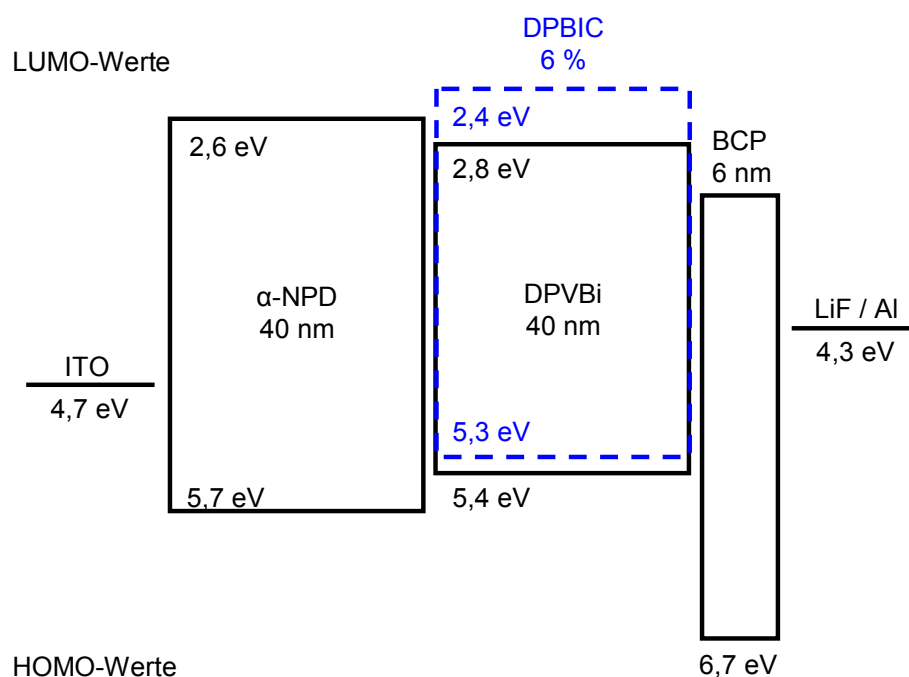


Abbildung 3.144: Energieniveauschema der Leuchtdiode zur Untersuchung der Sektorenbibliothek von unterschiedlichen Gast/Matrix-Zusammensetzungen von DPBIC **17** und DPVBi **18**.

ITO / NPd / [DPBIC : DPVBi] / BCP / LiF / Al.

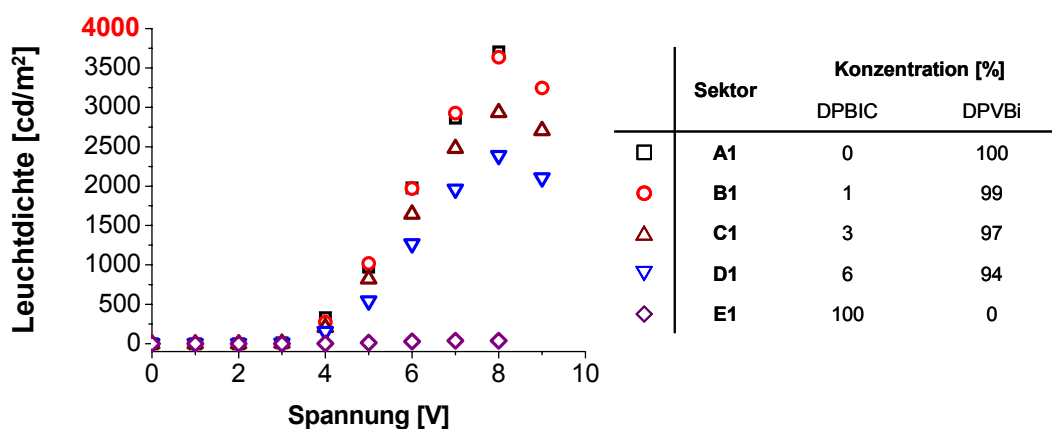
Die Werte für das LUMO- und HOMO-Niveau stammen aus der Veröffentlichung von E. I. Haskal¹⁶⁴.

Der Aufdampfprozess dieser Sektorenbibliothek wird mit dem Aufdampfen einer 40 nm dicken NPd **4**-Schicht begonnen, dabei wird nur eine Substrathälfte (**Reihe 1**) bedampft. Anschließend werden die Sektoren mit variierender Gast/Matrix-Zusammensetzung aufgedampft und zwar **Reihe 1** und **2** gleichzeitig. Die Schichtdicke jedes Sektors beträgt auch hier 40 nm. Als letzte organische Schicht werden 6 nm BCP **5** gleichmäßig über das gesamte Substrat aufgedampft. Schließlich folgen noch 1 nm LiF und die Aluminiumkathoden.

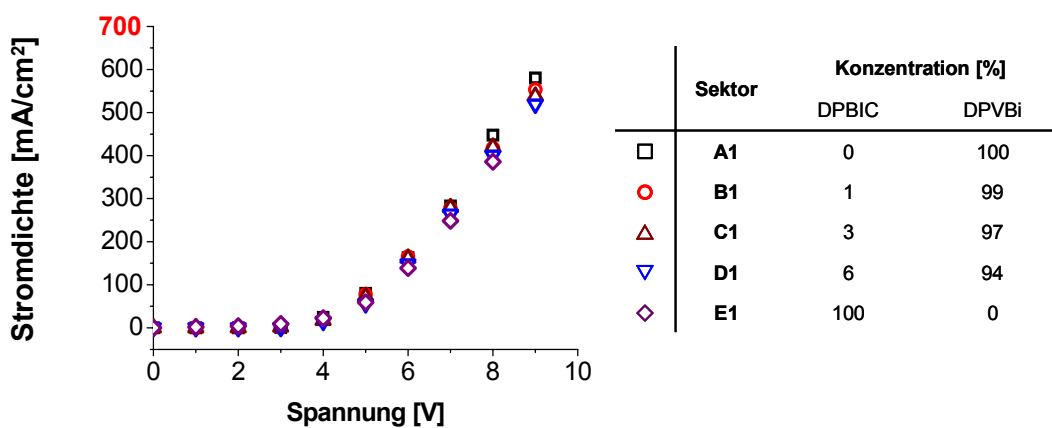
Die Charakterisierung der Leuchtdioden der **Reihe 1** zeigt, dass verglichen mit der DPVBi **18**-Referenz die Leuchtdichte und Effizienz bei Zugabe von DPBIC **17**

abnimmt, so dass der Eindruck entsteht, die Dotierung mit DPBIC **17** führt zu einer erhöhten Anzahl von Fallenzuständen (Abbildung 3.145).

a)



b)



c)

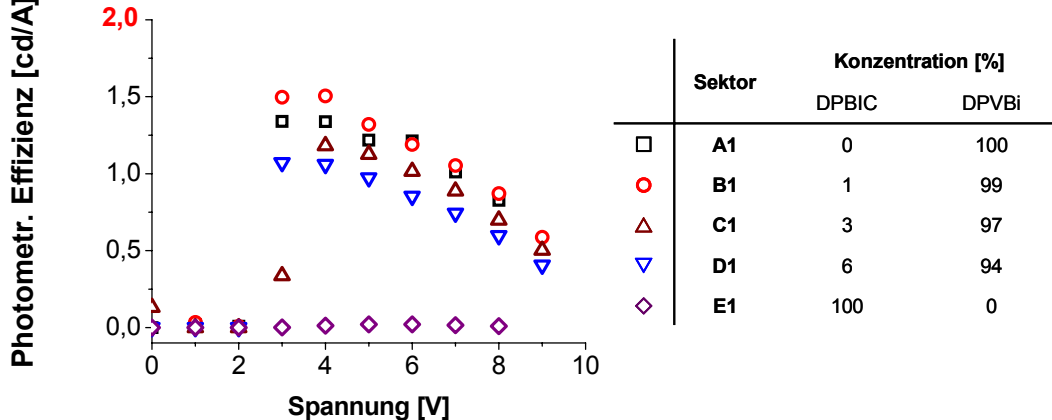


Abbildung 3.145: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren **A1** bis **E1** zur Untersuchung der Sektorenbibliothek mit variierender Gast/Matrix-Zusammensetzungen von DPBIC **17** und DPVBi **18** und dem Lochleiter NPD **4**.

Aufgetragen sind die Kurven

a): Leuchtdichte/Spannungs-,

b): Stromdichte/Spannungs- und

c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

Die Daten aus Tabelle 3.50 zeigen, dass die Leuchtdioden des Sektors **B1** mit einer Emittierkonzentration von 1 % am effizientesten leuchten. So erreichen die Leuchtdioden dieses Sektors bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² eine Effizienz von 1,6 cd/A bei einer Spannung von 3,5 V. Allerdings liegen die Effizienzen der Referenzdioden ohne Komplexanteil (Sektor **A1**) bei gleicher Leuchtdichte und der Effizienz von 1,4 cd/A bei einer Spannung von 3,4 V im selben Bereich. Bei Konzentrationen über 1 % sinken jedoch die Effizienzen rasch ab.

Tabelle 3.50: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 1**, mit dem Lochleiter NPD **4** und variierender Gast/Matrix-Zusammensetzung des Isomerengemisches DPBIC **17** in DPVBi **18** bei den Leuchtdichten 10, 100 und 1000 cd/m².

Sektor	Konzentration [%]		Bei 10 cd/m ²		bei 100 cd/m ²		bei 1000 cd/m ²	
	DPBIC	DPVBi	Effizienz	Spannung	Effizienz	Spannung	Effizienz	Spannung
			[cd/A]	[V]	[cd/A]	[V]	[cd/A]	[V]
A1	0	100	1,1	2,9	1,4	3,4	1,2	5,0
B1	1	99	1,5	3,0	1,6	3,5	1,3	5,0
C1	3	97	1,1	3,0	1,0	3,6	1,1	5,2
D1	6	94	0,3	3,0	1,1	3,7	0,9	5,6
E1	100	0	0,03	4,8	-	-	-	-

Werden die Elektrolumineszenzkurven (Abbildung 3.146) näher betrachtet, stellt sich heraus, dass bei geringen DPBIC **17**-Konzentrationen, nämlich 1 und 3 %, wiederum hauptsächlich das NPD **4** oder diesmal vielleicht auch die Matrix DPVBi **18** mit dem Maximum der Emission bei 445 nm (Tabelle 3.51) leuchtet. Während bei einer DPBIC **17**-Konzentration von 6 % zeigt sich eine merkliche bathochrome Verschiebung, so dass in diesem Fall genug Komplexmoleküle DPBIC **17** in der Emissionsschicht sind und einen merklichen Anteil an der Ladungsrekombination und Emission haben.

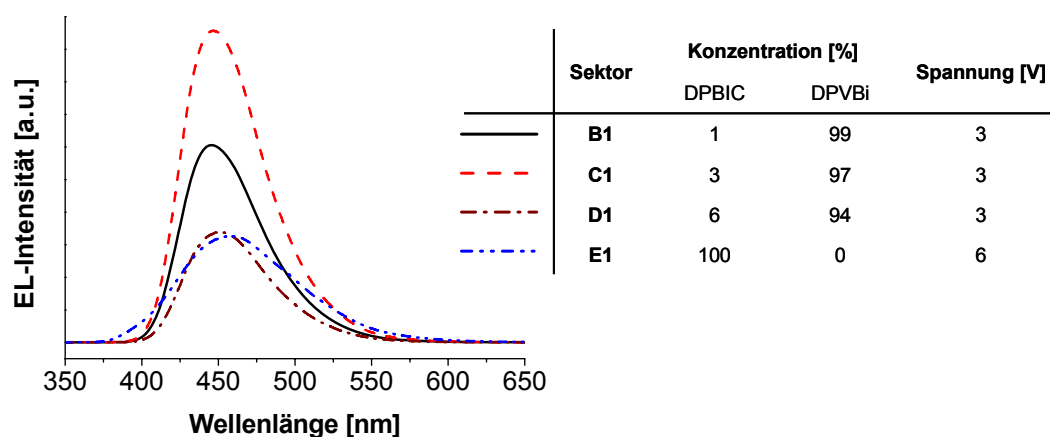


Abbildung 3.146: Elektrolumineszenzkurven der Leuchtdioden zur Untersuchung der Sektorenbibliothek mit variierender Gast/Matrix-Zusammensetzung von DPBIC **17** und DPVBi **18** mit dem Aufbau ITO / NPD / [DPBIC : DPVBi] / BCP / LiF / Al.

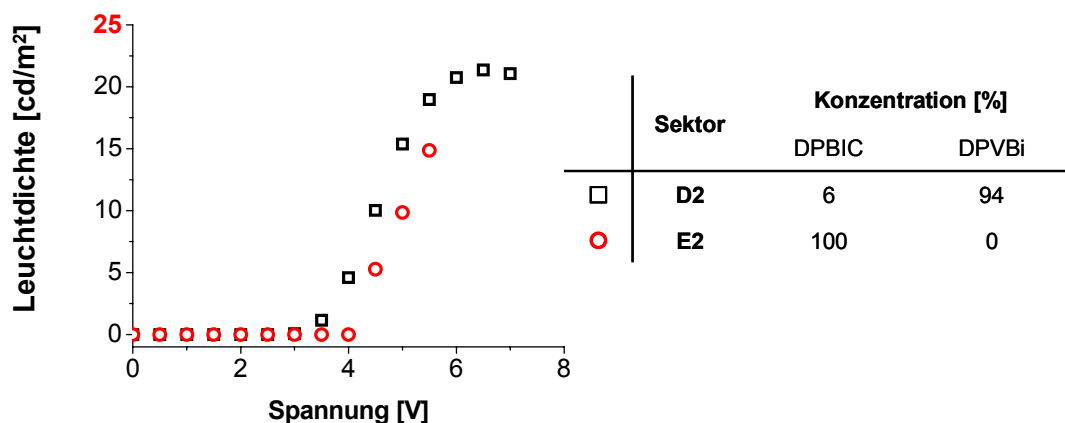
Die Emissionsmaxima der unterschiedlichen Sektoren (Tabelle 3.51) belegen diese Vermutung, da die Maxima mit zunehmender Komplexkonzentration immer weiter bathochrom verschoben sind. Bei einer DPBIC **17**-Konzentration von 6 % kann außerdem eine Schulter bei der Wellenlänge von 480 nm ausgemacht werden. Dies deutet darauf hin, dass die Konzentration des Komplexes möglicherweise noch weiter erhöht werden muss, um das Optimum für den Energietransfer nach dem Dextermechanismus zu erreichen, so dass hauptsächlich der Komplex emittiert. Andererseits verringert sich die Effizienz der Leuchtdiode bei größeren Komplexkonzentrationen (Tabelle 3.50), so dass zwar Leuchtdioden, in denen ausschließlich der Emitter DPBIC **17** emittiert, hergestellt werden können, aber sehr ineffizient sein dürften. Demzufolge müssten weitere kombinatorische Experimente zur detaillierten Untersuchung dieses Sachverhalts angeschlossen werden.

Tabelle 3.51: Emissionsmaxima der Elektrolumineszenzkurven der Leuchtdioden zur Untersuchung der Sektorenbibliothek mit variierender Gast/Matrix-Zusammensetzung von DPBIC **17** und DPVBi **18** und dem Lochleiter NPD **4** mit dem Aufbau
ITO / NPD / [DPBIC : DPVBi] / BCP / LiF / Al.

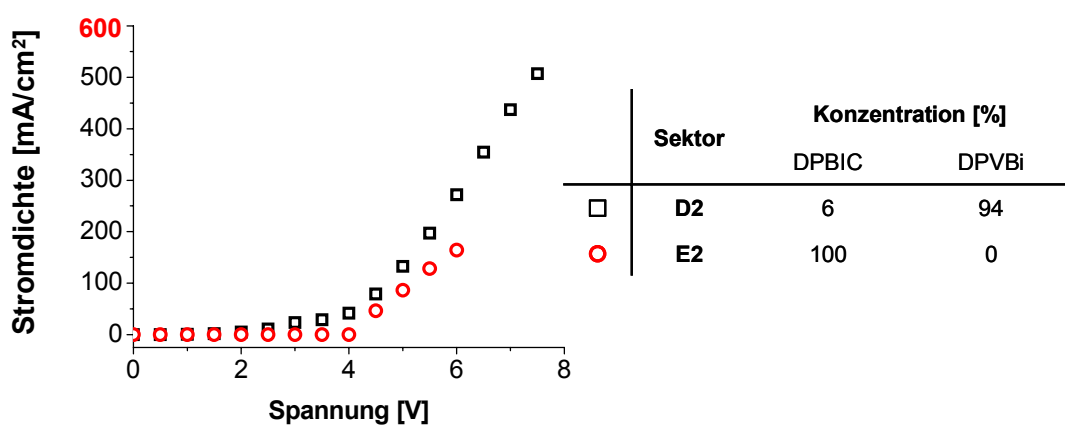
Sektor	Konzentration [%]		Elektrolumineszenz
	DPBIC	DPVBi	λ_{\max} [nm]
A1	0	100	-
B1	1	99	445
C1	3	97	447
D1	6	94	454
E1	100	0	464

In die Leuchtdioden ohne NPD **4**-Lochtransportschicht ist die Injektion von Ladungen so schwierig, dass die meisten Leuchtdioden degradieren, bevor sie leuchten. Demzufolge scheint DPVBi **18** als Lochleitermaterial ungeeignet zu sein. Nur bei der höchsten DPBIC **17**-Konzentration (Sektor **D1**) bzw. bei reinem DPBIC **17** (Sektor **E1**) konnte Lumineszenz beobachtet werden (Abbildung 3.147). Dies spricht dafür, dass DPBIC **17** als Lochleiter, wie schon im ersten Versuch weiter oben festgestellt wurde, fungiert. Die Leuchtdioden mit einer DPBIC **17**-Konzentration von 6 % sind in diesem Aufbau die hellsten, effizientesten und leuchten stabil, so dass in diesem kombinatorischen Experiment das Optimum der DPBIC **17**-Konzentrationen noch nicht ermittelt werden kann.

a)



b)



c)

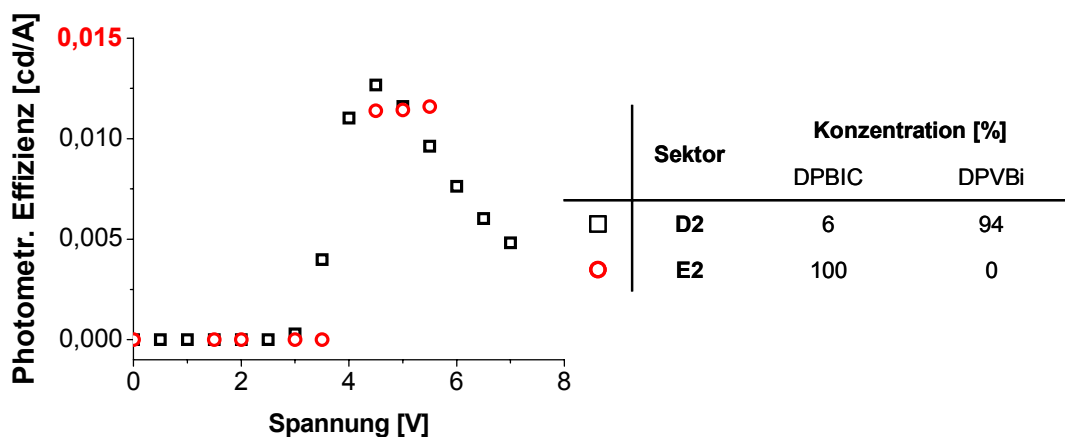


Abbildung 3.147: Charakteristika der Leuchtdioden der Sektoren **D2** und **E2** zur Untersuchung der Sektorenbibliothek mit unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzung von DPBIC 17 und DPVBi 18 ohne den Lochleiter NPD 4.

Aufgetragen sind die Kurven

- a): Leuchtdichte/Spannungs-,
- b): Stromdichte/Spannungs- und
- c): photometrische Effizienz/Spannungs-Kurven.

In Tabelle 3.52 sind die Effizienzdaten der Sektoren **D2** und **E2** und die zugehörigen Spannungen bei den Leuchtdichten 1 und 10 cd/m² zusammengestellt. Die Leuchtdioden des Sektors **E2** erreichen bei 1 cd/m² mit 0,007 cd/A eine höher bzw. bei 10 cd/m² in etwa die gleiche Effizienz mit 0,011 cd/A, wie die Leuchtdioden des Sektors **D2** (0,003 bzw. 0,013 cd/A). Allerdings sind dafür in Sektor **E2** höhere Spannungen nötig, 4,1 V gegenüber 3,4 V bzw. 5,0 V gegenüber 4,5 V, so dass die Leuchtdioden des Sektors **D2** effizienter sind.

Tabelle 3.52: Effizienzen und entsprechende Spannungen der Leuchtdioden der **Reihe 2**, ohne den Lochleiter NPD **4** und variierender Gast/Matrix-Zusammensetzung des Isomerengemisches DPBIC **17** in DPVBi **18** bei den Leuchtdichten 1 und 10 cd/m².

Sektor	Konzentration [%]		bei 1 cd/m ²		bei 10 cd/m ²	
	DPBIC	DPVBi	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]
D2	6	94	0,003	3,4	0,013	4,5
E2	100	0	0,007	4,1	0,011	5,0

Bei der Überprüfung der Elektrolumineszenz zeigen nur noch die Leuchtdioden mit der reinen DPBIC **17**-Schicht Lumineszenz. Diese hat ein Emissionsmaximum bei 456 nm und ist vergleichbar mit der schon bekannten Messung in Abbildung 3.132, Sektor **C2** bzw. dem Pulverspektrum mit einem hohen mer-Isomeren Anteil (fac / mer = 2,3 / 1, Abbildung 3.110).

Neben den hier vorgestellten Beispielen wurden im Rahmen dieser Arbeit noch weitere Experimente zur Optimierung des DPBIC **17**/ Matrix-Zusammensetzungen und der Funktionsschichtabfolge in organischen Leuchtdioden durchgeführt. Die Untersuchungen der verschiedenen Matrices hat ergeben, dass der DPBIC **17** in den Matrixmaterialien NPD **4** bzw. mCP **19** an der Emission beteiligt ist. In beiden Fällen müssen aber im Leuchtdiodenaufbau BCP **5** als Lochblocker und BAq **21** als Elektronenleiter vorhanden sein. Wird auf BCP **5** verzichtet, leuchtet nur BAq **21**, verzichtet man auf BAq **21** liegt das Maximum der Elektrolumineszenz unterhalb von 450 nm, was dem Emissionsmaximum von NPD **4** entspricht. Für NPD **4** gilt ähnlich wie bei DPVBi **18**, dass erst bei höheren DPBIC **17**-Konzentrationen

DPBIC **17** mitleuchtet. Bei UGH **20** leuchtet nur der Lochleiter NPD **4**. Bei diesen Leuchtdioden dient UGH **20** vermutlich hauptsächlich als Lochblocker. Selbst wenn in den Komplex DPBIC **17** Löcher injiziert werden, ist die Elektroneninjektion aufgrund des hohen LUMO-Niveaus des DPBICs **17** schwierig, so dass ein hoher Prozentsatz der Elektronen bis zur NPD **4**-Schicht wandert. Dort findet dann ein Großteil der Rekombination und Emission statt. In Abbildung 3.148 werden die Elektrolumineszenzkurven der untersuchten Matrices abgebildet, als Referenz wurden die Daten der Leuchtdiode ITO / NPD / DPBIC / BCP mit angegeben.

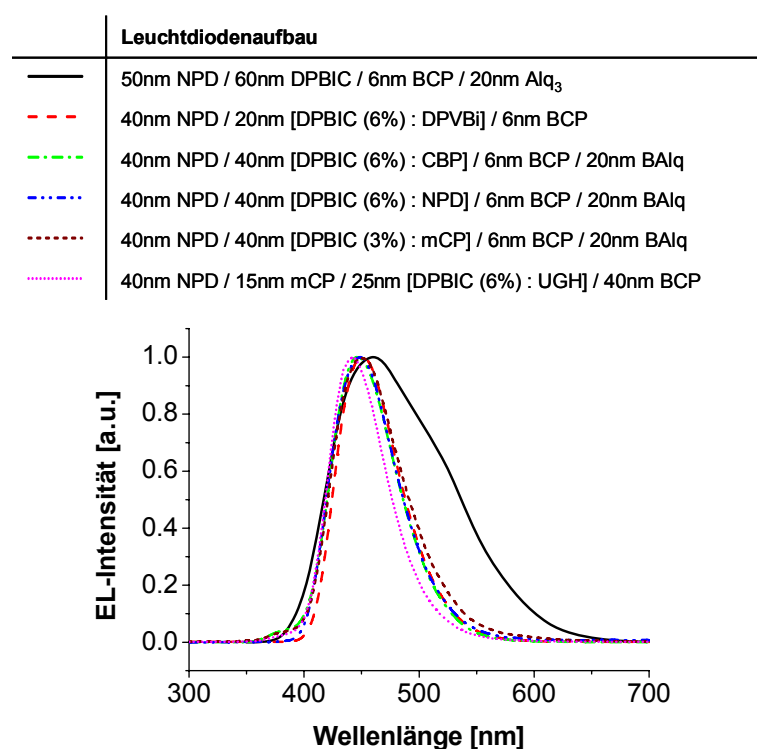


Abbildung 3.148: Vergleich der Elektrolumineszenzkurven verschiedener Leuchtdioden zur Untersuchung unterschiedlicher Gast/Matrix-Systeme und unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzungen.

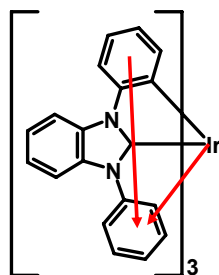
Die Emissionsmaxima der einzelnen Leuchtdioden liegen zwischen 440 und 450 nm. Die als Matrix eingesetzten Materialien NPD **4** und DPVBi **18** emittieren im selben Wellenlängenbereich. Dagegen emittiert bei den Leuchtdioden mit DPVBi **18** bzw. mCP **19** als Matrix zumindest teilweise DPBIC **17**, da hier die Maxima im Vergleich zur NPD **4**-Emission längerwellig verschoben ist, so dass die Wellenlänge des Emissionsmaximums bei 451 bzw. 450 nm liegen. Bei Leuchtdioden mit den Matrixmaterialien UGH **20** und CBP **2** leuchtet hauptsächlich der Lochleiter NPD **4**.

Dies ist wahrscheinlich auf das hoch liegende LUMO-Niveau des DPBIC **17** und damit auf die hohe Barriere für die Elektroneninjektion zurückzuführen.

Tabelle 3.53: Emissionsmaxima der Elektrolumineszenzspektren der Leuchtdioden zur Untersuchung verschiedener Gast/Matrix – Systeme und Zusammensetzungen.

Device	Elektrolumineszenz λ_{max} [nm]
NPD / DPBIC / BCP / Alq ₃	461
NPD / [DPBIC (6%) : DPVBi] / BCP	451
NPD / [DPBIC (6%) : CBP] / BCP / BALq	446
NPD / [DPBIC (6%) : NPD] / BCP / BALq	449
NPD / [DPBIC (1%) : mCP] / BCP / BALq	450
NPD / mCP / [DPBIC (1%) : UGH] / BCP / BALq	442

Die Schwierigkeit eine Emission von DPBIC **17** zu erhalten ist darin begründet, dass aufgrund des hohen LUMOs für den Elektronentransfer auf den Metallkomplex DPBIC **17** eine relativ hohe Energiebarriere überwunden werden muss. Mit den bisher untersuchten Matrices ist nur ein endothermer Energietransfer von Gast auf Matrix möglich. Dies führt dazu, dass falls sich Excimere in der Matrix bilden, diese auch dort relaxieren. Neben dem hohen LUMO-Niveau des Komplexes und der damit verbundenen Schwierigkeit Elektronen in den Komplex zu injizieren, erweist sich auch die Molekülstruktur als problematisch. Der frei drehbare Phenylring am Liganden (Abbildung 3.149) führt dazu, dass der angeregte Zustand relativ einfach durch thermische Deaktivierung, strahlungslos in den Grundzustand relaxieren kann. Dies reduziert die maximale Quantenausbeute auf 20 %¹⁷³.



17

Abbildung 3.149: Möglicher Energietransfer des Emitters DPBIC 17 zum frei drehbaren Phenylring, was zu einer thermischen Deaktivierung und damit zur Reduzierung der möglichen Quantausbeute führt.

Betrachtet man sich die Ergebnisse dieser Experimente, stellt sich heraus, dass der Komplex nur über bescheidene Emittereigenschaften verfügt. Dieser Komplex scheint ähnlich wie NPD 4 als Lochleiter und aufgrund des hohen LUMO-Niveaus als Elektronenblocker zu funktionieren.

Trotz der aufgeführten Nachteile als Emitter, ist die Struktur des Moleküls dennoch interessant. Aufgrund des Emissionsmaximums des fac-Isomeren von ca. 400 nm gibt es einen Spielraum, die Struktur des Moleküls so zu verändern, dass seine Emittereigenschaften verbessert werden. Durch entsprechende elektronenziehende Substitution könnte das LUMO-Niveau abgesenkt werden, wodurch die Elektronenakzeptoreigenschaften verbessert werden. Weiterhin könnte durch den Austausch oder über die Fixierung des Phenylrings könnte die strahlungslose Relaxion reduziert werden.

4 Zusammenfassung

Ein Schwerpunkt in dieser Arbeit lag auf der Weiterentwicklung und Verbesserung der an diesem Lehrstuhl vorhandenen Aufdampfanlage zur *Herstellung* von komplex aufgebauten *Multischichtleuchtdioden*. Um effiziente Leuchtdioden zu erhalten, ist sowohl die genaue Abstimmung der Schichtdicken der unterschiedlichen Funktionsschichten, als auch die exakte Dotierung verschiedener Schichten, was das Coverdampfen von zwei oder mehr Substanzen erfordert, unerlässlich.

Um diese *Kontrolle der Schichtdicken und der Aufdampfrate* zu ermöglichen wurden im Rahmen der Doktorarbeit in der Aufdampfkammer drei widerstandsgeheizte Quellen durch drei Effusionsquellen ersetzt, welche sich im Vergleich zu den widerstandsgeheizten Quellen besser steuern lassen. An diese drei Effusionsquellen wurden zusätzliche Sensoren, zur Bestimmung der Aufdampfrate und Schichtdicke, angebracht. Diese Neuerungen erlauben eine genaue Kontrolle des Aufdampfprozesses, was durch verschiedene XPS-Messungen gezeigt wurde. Am Beispiel des Coverdampfens von fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium [Ir(ppy)₃] und 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP) konnte gezeigt werden, dass die eingestellten Ratenverhältnisse den durch XPS-Messungen bestimmten Zusammensetzungen entsprechen. Nach diesem Umbau ist es auch möglich den Aufdampfprozess größtenteils mittels eines neuen Computerprogramms zu steuern und überwachen zu lassen.

Untersuchungen bezüglich der *Schichtdickenverteilung* einer über die *gesamte Substratfläche* (76 x 76 mm²) aufgedampften Schicht haben gezeigt, dass es zu teilweise erheblichen Abweichungen innerhalb einer Schicht kommen kann, wenn das Substrat fixiert ist. Um diesen gerätebedingten Gradienten entgegen zu wirken, wurde der vorhandene feststehende Maskenschlitten durch einen *Drehteller mit Maskeneinheit* ersetzt, der während des Aufdampfprozesses über den Quellen rotiert. Dieser Drehteller beinhaltet alle kombinatorischen Möglichkeiten des Maskenschlittens der Sektoren- und Gradientenerzeugung. Die kombinatorischen Möglichkeiten konnten sogar noch erweitert werden, indem die maximale Maskenzahl von drei auf fünf gesteigert werden konnte. Mit diesem Drehteller konnte der gerätebedingte Gradient der aufgedampften Schichten, welcher aufgrund der

Position der Quellen zum Substrat erzeugt wurden, auf bis unter 7 % reduziert werden (Abbildung 4.1).

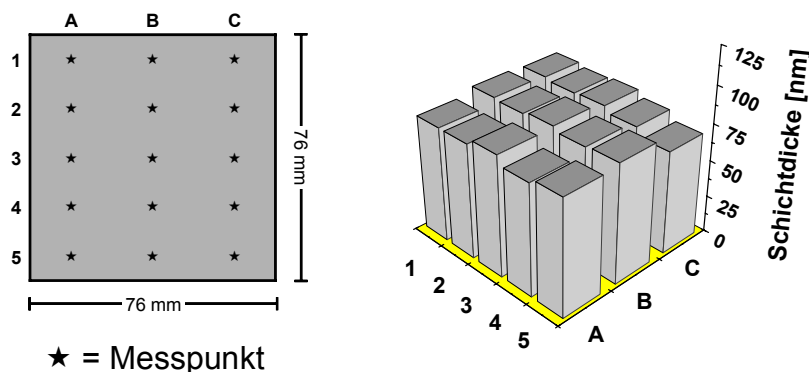


Abbildung 4.1: Mit dem neu entwickelten Drehteller konnte die maximale Abweichung auf 7 % auf einem Substrat der Größe 76 x 76 mm² reduziert werden.

Ein weiteres Anliegen, die Leuchtdioden vor Luftsauerstoff und Feuchtigkeit zu schützen und damit die Lebensdauer zu erhöhen, wurde verwirklicht durch den Anbau einer *Inertgaskammer* an die Aufdampfanlage, in der fertig gestellte Leuchtdioden *verkapselt* werden können. Ein Vergleich von verkapselten und unverkapselten Leuchtdioden, die mittels der Aufdampfkammer gleichzeitig unter identischen Bedingungen hergestellt wurden, hat das bekannte Verhalten bestätigt, die unverkapselten Leuchtdioden waren schon nach drei Tagen vollständig degradierten, während die verkapselten Leuchtdioden nahezu unverändert leuchteten.

Schließlich wurde, für eine schnelle *Charakterisierung kombinatorischer Sektorenbibliotheken*, eine neue Apparatur, der *FLASHScan*[®] 530, in Betrieb genommen. Mit diesem Gerät ist es möglich sowohl *Absorptions- als auch Lumineszenzspektren* von kombinatorischen Sektorenbibliotheken schnell und effizient durchzuführen. Ein Substrat der Größe 76 x 76 mm² kann anhand von über 250 Messpunkten in einem Messdurchgang spektroskopisch charakterisiert werden. Am Beispiel einer Sektorenbibliothek, bestehend aus zwei zueinander senkrecht aufgedampften Stufengradienten von Kupferphthalocyanin (CuPc) und einem Perylenbisimid (PTCDI), konnten ohne Problem mit Hilfe des *FLASHScan*[®] 530 die UV/Vis-Spektren sehr schnell gemessen werden und mit den Schichtdicken und Zusammensetzungen korreliert werden.

Neben UV/Vis-Aufnahmen ist es auch möglich von den Sektorenbibliotheken die *Fluoreszenz* zu messen. Dies erwies sich vor allem bei der Untersuchung von

Fluoreszenzemittern als sehr hilfreich, um z.B. die effizienteste Gast/Matrix-Zusammensetzung zu bestimmen, wie in Abbildung 4.2 am Beispiel 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM, Gast) und Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium (Alq_3 , Matrix) zu sehen ist.

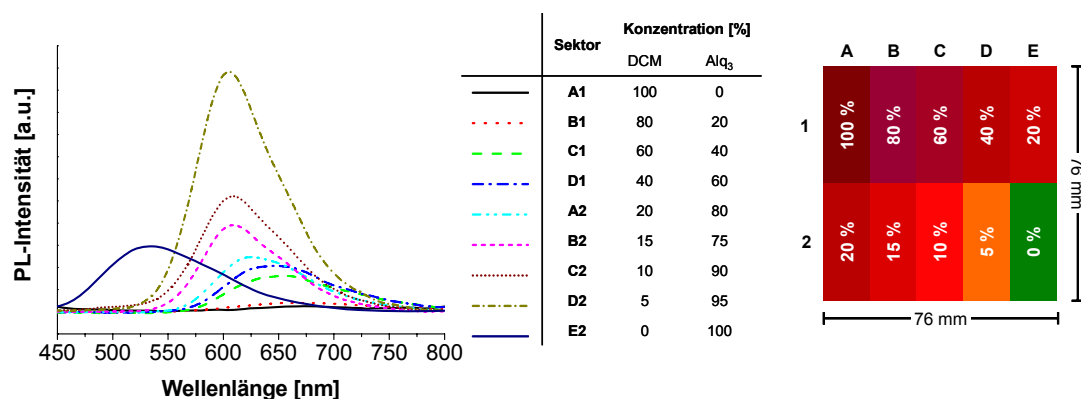


Abbildung 4.2: Links: Photolumineszenzspektren der Sektorenbibliothek. Die Anregungswellenlänge lag bei 390 nm, was dem Absorptionsmaximum von Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium entspricht. Aufgenommen wurden die Spektren mit FLASHScan[®] 530.

Rechts: Kombinatorische Sektorenbibliothek zur Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung von 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) und Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium (Alq_3) auf die Photolumineszenz bei der Schichtdicke von 40 nm.

Diese Messungen mit dem FLASHScan[®] 530 beschleunigen und vereinfachen die Charakterisierung der komplexen Sektorenbibliotheken.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte demonstriert werden, dass es mit der weiterentwickelten Aufdampfanlage möglich ist effektiv organische Leuchtdioden herzustellen und, was noch viel wichtiger ist, dass mittels *neu entwickelter kombinatorischer Sektorenbibliotheken* in einem Versuch verschiedene Parameter wie z.B. Schichtabfolge variiert und die Sektoren miteinander verglichen werden können. Dies ist zusammenfassend in Abbildung 4.3 dargestellt.

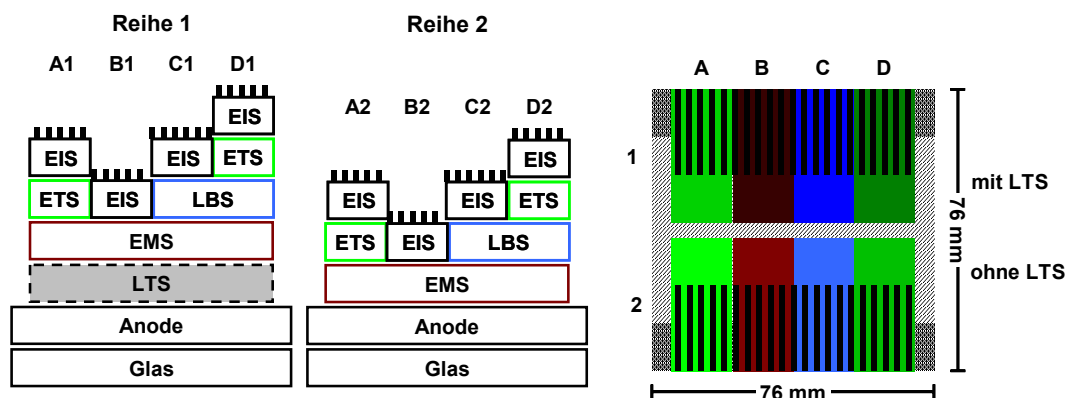


Abbildung 4.3: Schemazeichnung einer entwickelten kombinatorischen Sektorenbibliothek, wie sie zur Untersuchung von Emittersubstanzen eingesetzt wurde. Die Zeichnungen links und in der Mitte zeigen die Schichtabfolge der kombinatorischen Sektorenbibliothek in der **Reihe 1** und **2**. Rechts ist die Draufsicht auf das Substrat mit Skalierung abgebildet. Die verwendeten Abkürzungen stehen für
 LTS: Lochtransportschicht; EMS: Emitterschicht; LBS: Lochblockierschicht;
 ETS: Elektronentransportschicht; EIS: Elektroneninjectionsschicht.

Die Variation der Schichtabfolge dient vor allem dazu herauszufinden, in wie weit die einzelnen Schichten die Emission und die Effizienz der Leuchtdiode beeinflussen. Bei blauen Emittern war es z.B. wichtig herauszufinden, ob die blaue Emission tatsächlich von der Emitterschicht stammt oder aus der Lochtransportschicht, welche zumeist selbst in der Lage war blau zu emittieren. Es wurden weitere Sektorenbibliotheken entwickelt, in denen die Schichtdicke einer Funktionsschicht variiert, um diese zu optimieren, und der übrige Leuchtdiodenaufbau konstant gehalten wurde. Dieser Typ der Sektorenbibliothek wurde hauptsächlich bei den grünen Emittern eingesetzt. Eine weitere Variante der Sektorenbibliothek ist es, die Gast/Matrix-Zusammensetzung zu variieren und Schichtdicke und -abfolge konstant zu halten und somit die optimale Zusammensetzung für einen Leuchtdiodenaufbau zu bestimmen, was bei den grünen, roten und blauen Emittern Verwendung fand. Es ist auch möglich die angesprochenen Sektorenbibliotheken begrenzt miteinander zu kombinieren, so dass z.B. zwei unterschiedliche Gast/Matrix-Zusammensetzungen mit variierender Schichtabfolge miteinander verglichen werden können, um zu überprüfen, ob unterschiedliche Gast/Matrix-Zusammensetzungen unterschiedliche Eigenschaften auf verschiedene Schichtabfolgen zeigen.

Organische Leuchtdioden mit grünen Phosphoreszenzemittern

In den ersten Experimenten mit organischen Leuchtdioden wurde die Effizienz von *grünen Phosphoreszenzleuchtdioden*, die mit dieser Anlage hergestellt wurden, untersucht. Dazu wurde ein aus der Literatur bekannter Diodenaufbau¹²³ gewählt. Gleichzeitig wurden die Möglichkeiten zur Erstellung einer kombinatorischen Sektorenbibliothek genutzt, um die Emitterschichtdicke bzw. die Gast/Matrix-Zusammensetzung von fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium (Gast) und 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (Matrix) zu optimieren. Dazu wurden Sektorenbibliotheken, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, eingesetzt. Bei diesem Typ werden auf eine Hälfte (Reihe 1) des Substrates unterschiedliche Sektoren mit variierender Emitterschichtdicke aufgedampft, allerdings mit gleicher Gast/Matrix-Zusammensetzung. So wird die optimale Emitterschichtdicke für diese Zusammensetzung bestimmt. Auf die zweite Hälfte (Reihe 2) werden Sektoren mit unterschiedlicher Gast/Matrix-Zusammensetzung aufgedampft, die übrigen Parameter bleiben unverändert. Bei den Experimenten konnten die Literaturergebnisse erfolgreich reproduzieren und sogar etwas übertroffen werden. Bei einer Emitterschichtdicke von 40 nm und einer fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium Konzentration von 6 % in 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl wurde eine maximale Effizienz von 39 cd/A bei 9 V erreicht, die Leuchtdichte von 100 cd/m² wurde bei 4 V mit einer Effizienz von 32 cd/A erzielt und die maximale Leuchtdichte betrug 93000 cd/m² bei einer Spannung von 13,5 V.

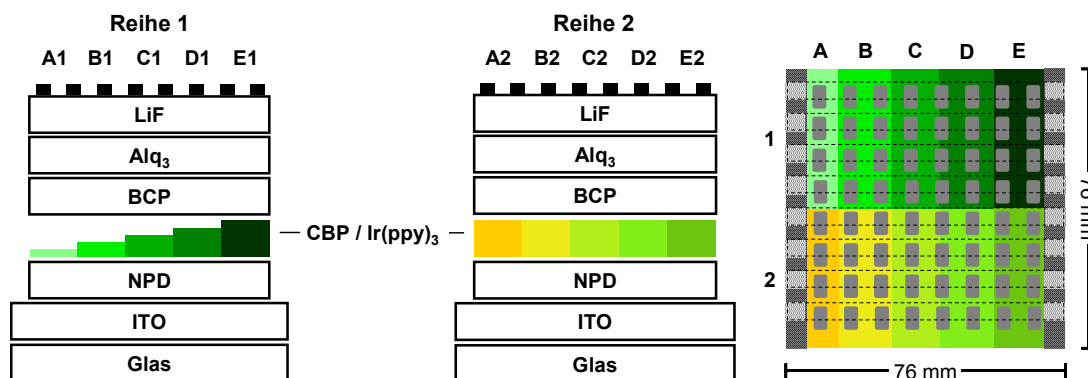


Abbildung 4.4: Schemazeichnung einer kombinatorischen Sektorenbibliothek, wie sie zur Untersuchung des Einflusses eines Fünfstufengradienten der Emitterschichtdicken und von Sektoren mit unterschiedlichen Gast/Matrix-Zusammensetzung eingesetzt wurde. Die Zeichnungen links und in der Mitte zeigen die Schichtabfolge in der kombinatorischen Sektorenbibliothek. Die Abbildung gibt nur den Aufbau, nicht das Verhältnis der Schichtdicken zueinander wieder.

Links sind die Sektoren der **Reihe 1** von **A – E** mit einem Fünfstufengradienten der Emitterschicht abgebildet. Das Verhältnis von Matrix und Emmitter wurde über Coverdampfen eingestellt und ist für alle Stufen gleich.

In der Mitte sind die Sektoren der **Reihe 2** von **A – E** mit unterschiedlichem Gast/Matrix Verhältnis, welches ebenfalls über Coverdampfen erstellt wurde, abgebildet. Die Emitterschichtdicke ist über alle Sektoren gleich, dagegen wurde das Verhältnis von Matrix und Emmitter variiert.

Rechts ist die Draufsicht auf das Substrat mit Skalierung abgebildet.

Weitere Experimente zur Optimierung der Emitterschichtdicke haben gezeigt, dass die optimale Emitterschichtdicke, bei denen der grüne fac-Tris(2-phenylpyridin)iridium-Anteil konstant bei 6 % gehalten wurde, zwischen 50 und 60 nm liegt. Bei einem weiteren kombinatorischen Experiment zur Optimierung der Gast/Matrix-Zusammensetzung, bei dem die Emitterschichtdicke konstant bei 40 nm gehalten wurde, lag die optimale Emmitterkonzentration in der Matrix zwischen 10 und 15 %. Diese ersten Experimente zeigten, dass der Vergleich zwischen zwei unterschiedlichen Aufdampfexperimenten nur über Referenzsektoren möglich ist.

Mit kombinatorischen Sektorenbibliotheken lassen sich auch *Vergleichsexperimente* mit unterschiedlichen Substanzen durchführen. So wurden über *unterschiedlichen Syntheserouten* hergestellte fac-Tris(2-phenylpyridin)iridiumkomplexe miteinander verglichen. Dazu wurden auf eine Hälfte des Substrates Leuchtdioden mit jeweils einer Charge des Komplexes aufgedampft und diese Leuchtdioden miteinander verglichen. Wie zu erwarten, waren die Eigenschaften dieser grünen Leuchtdioden sehr ähnlich. Die geringen Unterschiede in den Ergebnissen ließen sich auf die unterschiedlichen Reinheitsgrade der Emittersubstanz zurückführen.

Organische Leuchtdioden mit roten Fluoreszenzemittern

Bei den *roten Fluoreszenzemittern* wurden das 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM), das [1,3-Bis [5-(diphenylamino) -2-thienyl] -1,3-propanedionato - $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$]difluoroboron (RedADTB)¹⁷⁴ und das [1,2'-Bisthienylbenzo [c] thiophen] -5,5'-diamin -N,N'-di- (di-2,4-trifluoromethyl)phenyl-N,N'-diphenyl (DTITNPD) mittels kombinatorischer Sektorenbibliotheken näher untersucht. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Konzentration der Fluoreszenzfarbstoffe innerhalb der Matrix Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium (Alq_3) gelegt. Für diese Untersuchungen wurden hauptsächlich kombinatorische Sektorenbibliotheken eingesetzt, bei denen in den einzelnen Sektoren unterschiedliche Gast/Matrix-Zusammensetzungen aufgedampft wurden. Bei diesen Versuchen hat sich eine Abhängigkeit zwischen der Intensität der Fluoreszenzfarbe und dem Gast/Matrix-Verhältnis herauskristallisiert. Diese Abhängigkeit gestaltete sich wie folgt: Je höher die Konzentration des roten Fluoreszenzemitters in der Matrix war, desto tiefer war das Rot, andererseits nahm die Fluoreszenzintensität immer weiter ab, so dass bei hohen Konzentrationen oder bei einem Film aus reinem Emittermaterial die Fluoreszenz völlig gequencht ist. Wurde der rote Emitter dagegen immer weiter verdünnt, nahm die Fluoreszenzintensität bis zu einem Maximum zu, aber die Emissionsfarbe verschob sich immer weiter hypsochrom bis in den orangen Bereich. Dieses Verhalten ist abhängig von den eingesetzten Emittern unterschiedlich stark ausgeprägt.

Die Konzentrationsabhängigkeit bezüglich der Effizienz zeigt sich am stärksten bei der Sektorenbibliothek mit [1,3-Bis [5-(diphenylamino) -2-thienyl] -1,3-propanedionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$]difluoroboron (RedADTB)¹⁷⁴. Hier gibt es einen großen Sprung zwischen den Leuchtdioden mit einem RedADTB-Anteil von 0,5 % und 1 %. Wobei die Effizienz bei einem RedADTB-Anteil von 0,5 %, bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 , bei $3,8 \text{ cd/A}$ und einer Spannung von 6 V liegt und bei einem 1 %-Anteil, bei gleicher Leuchtdichte, bei $0,9 \text{ cd/A}$ und einer Spannung von 8,1 V. Das Thiophenderivat, das im Rahmen dieser Doktorarbeit untersucht wurde, das [1,2'-Bisthienylbenzo [c] thiophen] -5,5'-diamin -N,N'-di- (di-2,4-trifluoromethyl)phenyl-N,N'-diphenyl (DTITNPD), zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit der Effizienz von der Gast/Matrix-Zusammensetzung. Diese ist allerdings nicht so stark ausgeprägt, wie bei

1,3-Bis[5-(diphenylamino)-2-thienyl]-1,3-propanedionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$]difluoroboron. So haben Leuchtdioden mit einer DTITNPD-Konzentration von 1 % bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 eine Effizienz von $3,8 \text{ cd/A}$ bei einer Spannung von $5,9 \text{ V}$ und bei einer Konzentration von 2 % ist die Effizienz, bei gleicher Leuchtdichte, $3,2 \text{ cd/A}$ bei einer Spannung von $8,2 \text{ V}$. Das DCM zeigt ein vergleichbares Verhalten bezüglich der Effizienz aber eine wesentlich stärkere Abhängigkeit bei der Farbe der Lumineszenz. Von den drei in kombinatorischen Sektorenbibliotheken untersuchten Verbindungen zeigt somit das [1,2'-Bisthienylbenzo [c] thiophen] -5,5'-diamin -N,N'-di- (di-2,4-trifluoromethyl) phenyl-N,N'-diphenyl die besten Eigenschaften um in roten Leuchtdioden Verwendung zu finden, d.h. die Farbe und Effizienz sind über einen größeren Konzentrationsbereich ähnlich.

Organische Leuchtdioden mit einem blauen Phosphoreszenzemitter

Weiterhin wurde auch ein *blauer Emitter* in dieser Arbeit untersucht. Es wurde kombinatorisch nach einem geeignetem Matrixmaterial mit hoch liegendem LUMO-Niveau für diesen neuen blauen Emitter fac-Iridium(III)tris(1,3-diphenylbenzimidazol) mit einem LUMO-Niveau von $1,8 \text{ eV}$ gesucht. Dazu wurden entsprechende Matrixmaterialien, wie z.B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl, 4,4'-Bis (2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl, N,N'-Di (naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidin, N,N'-Dicarbazolyl-3,5-phenyl und Diphenyldi(o-tolyl)silan, in systematisch variierenden Funktionsschichtabfolgen und definierten Zusammensetzungen mit dem Emitter in Leuchtdioden aufgedampft. Betrachtet man die Ergebnisse dieser kombinatorischen Experimente, stellt sich heraus, dass der neue blaue Emitter in den verwendeten Leuchtdiodenaufbauten und Gast/Matrix-Zusammensetzungen nur über bescheidene Emittereigenschaften verfügt. In den meisten Fällen stammte ein Großteil der Emission der aufgedampften Leuchtdioden aus der verwendeten Lochtransportschicht oder von dem verwendeten Matrixmaterial. Nur sobald fac-Iridium(III)tris(1,3-diphenylbenzimidazol) als Emitter ohne Matrix eingesetzt wurde, emittierte hauptsächlich fac-Iridium(III)tris(1,3-diphenylbenzimidazol) mit geringer Effizienz. Allerdings scheint dieser untersuchte blaue Emitter ähnlich wie N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidin als Lochleiter und aufgrund des hohen

LUMO-Niveaus als Elektronenblocker zu funktionieren. Trotz der eher schwachen Emittereigenschaften, sind die Struktur und das Potential dieses Moleküls dennoch interessant. Aufgrund des Emissionsmaximums des fac-Isomeren von ca. 400 nm gibt es einen Spielraum, die Struktur des Moleküls so zu verändern, dass seine Emittereigenschaften verbessert werden können. Durch entsprechende elektronenziehende Substitution könnte das LUMO-Niveau abgesenkt werden, wodurch sich die Elektronenakzeptoreigenschaften verbessern dürften. Weiterhin könnte durch den Austausch oder über die Fixierung des Phenylrings die strahlungslose Relaxation reduziert oder komplett vermieden werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die kombinatorische Vorgehensweise im Bereich der Untersuchung und Optimierung von organischen Leuchtdioden ein effizientes Werkzeug ist um schnell und umfassend komplexe Zusammenhänge zu studieren und so die Effizienz der Leuchtdioden zu erhöhen.

5 Summary

One emphasis of this work was the advancement and improvement of the *evaporation chamber* present in this department to *create* complex composed *multi layer devices*. In order to obtain efficient organic light-emitting diodes (OLEDs) as well, an exact adjustment of layer thickness of the different layers of complex multilayer OLEDs is necessary as a definite doping of different layers which demands the coevaporation of two or more substances.

In order to obtain a *better control of the evaporation process*, three resistance heaters were replaced by effusion cells, which allow better control than the resistance heaters. Additionally, three new sensors, which control the evaporation rate and the evaporated layer thickness, were connected to these effusion cells. These innovations allow a better control of the evaporation process, which was proved by XPS measurements of the coevaporation of fac-tris(2-phenylpyridine)iridium [Ir(ppy)₃] and 4,4'-bis(carbazole-9-yl)-biphenyl (CBP). The adjusted values of the coevaporation match the measured ones. After the conversion of the evaporation chamber it was also possible to control nearly the whole evaporation process with a new computer program.

Investigations into *layer thickness distribution* of a layer which was evaporated on the *whole substrate area* (76 x 76 mm²) sometimes showed huge discrepancies within the evaporated layer, if the substrate holder was fixed. To minimize these discrepancies the fixed mask sledge was replaced by a *rotating setup with a mask unit* that rotates above the sources during the evaporation process. The rotating setup contains all combinatorial possibilities, creating sectors and layer thickness gradients of the mask sledge. The combinatorial possibilities could therefore be improved in that the maximum number of masks was increased from three to five. Here the internal gradient caused by source assembly was clearly reduced below 7 % (Figure 5.1).

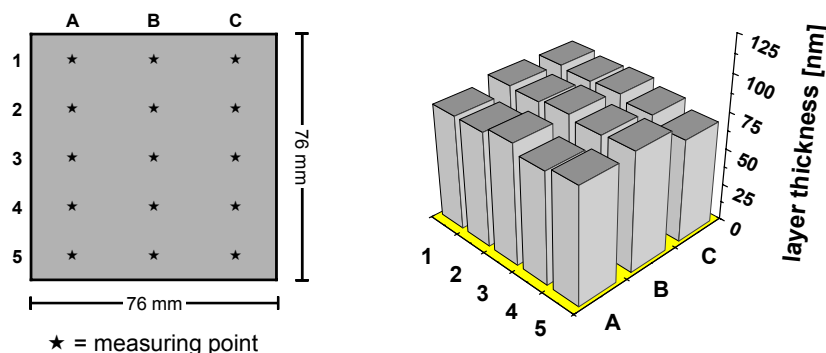


Figure 5.1: With the newly-developed rotating setup the maximum discrepancy could be reduced below 7 % on an area of 76 x 76 mm².

Another concern, to extend the lifetime of the fabricated OLEDs by protecting them from oxygen and air moisture, was realized by attaching an *inert gas chamber* to the evaporation chamber, which can be flooded with inert gas and in which the ready made organic light emitting diodes can be *encapsulated*. A comparison of the shelf life time of an encapsulated and a non encapsulated organic light emitting diode which were prepared at the same time under identical conditions, showed the expected result. The non encapsulated diode degrades completely within three days whereas the encapsulated one acts nearly unaffected.

For the *characterization* of the *combinatorial libraries*, new equipment, the *FLASHScan*® 530, was acquired. With this equipment it is possible to measure both *absorption and luminescence* of a whole combinatorial library very quickly. A substrate on the scale of 76 x 76 mm² can be spectroscopically characterized by more than 250 reading points in one measurement. The efficiency of the *FLASHScan*® 530 could be shown in an example of a library consisting of copper phthalocyanine (CuPc) and perylenebisimide (PTCDI). To make this library, a step gradient of CuPc was evaporated and perpendicular to it a step gradient of PTCDI. The UV/Vis spectra could be measured very quickly and it was possible to correlate the layer thickness and the composition of the different sectors with the spectra.

Besides UV/Vis measurements it is also possible to measure *fluorescence* of the combinatorial libraries. This was a great help especially during the investigation of fluorescence dyes. For example it was very easy to ascertain the most efficient guest/matrix ratio in different guest/matrix systems like 4-(dicyanomethylene)-2-

methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM, guest) and tris(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq₃, matrix) (Figure 5.2).

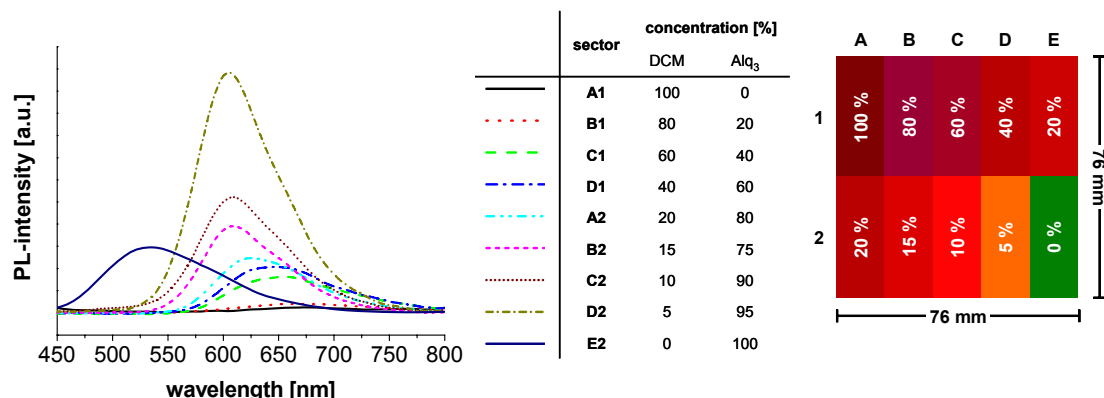


Figure 5.2: Left: Photoluminescence spectra of the combinatorial library (right). The excitation wavelength was 390 nm, which corresponds to the absorption maximum of tris(8-hydroxyquinolate)aluminum. The spectra were recorded by the FLASHScan[®]530. Right: Top view of a combinatorial library to investigate the influences of different guest/matrix ratios of 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM, guest) and tris(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq₃, Matrix) to the photoluminescence. The layer thickness of each sector was 40 nm.

Measuring with the FLASHScan[®] 530 accelerates and facilitates the characterization of combinatorial libraries.

In this work it was demonstrated that with this improved combinatorial setup, it is possible to evaporate very effective organic light-emitting diodes and develop new *complex combinatorial libraries*, in which it is possible to vary selective different parameters (e.g. layer composition) and compare these different sectors directly with each other. A recapitulation of this is shown in Figure 5.3.

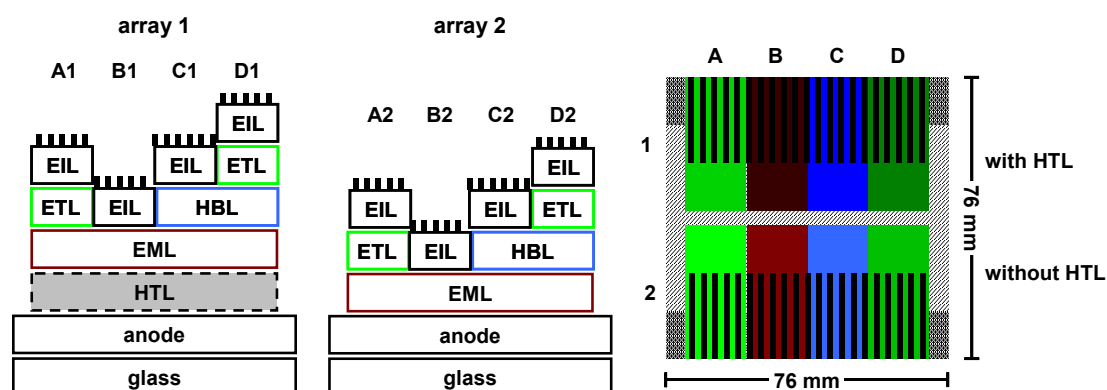


Figure 5.3: Schematic drawing of a newly invented combinatorial library that was used to investigate different emitter materials. The drawings on the left and in the middle show the different layer compositions in each sector in the combinatorial library. A top view of the OLED on the left. The abbreviations describe HTL: hole transport material; EML: emitting layer; HBL: hole blocking layer; ETL: electron transport layer; EIL: electron injection layer.

The variation of the layer composition enables the investigation of the influence of the different layers on the performance of the organic light-emitting diode. For example, in blue-emitting devices, it was of great interest from which layer the blue emission mainly originates, because the used hole transport material could also emit in the blue region. So it was interesting to know if the blue emission really originates from the substance which should work as an emitter or from the hole transport material. There were other combinatorial libraries developed in which the layer thickness of a certain layer was changed and all other parameters were kept constant in order to optimize the layer thickness. These libraries were mainly used for green emitters. In another important library the concentration in doped layers was changed. This type of combinatorial library was used for all kinds of emitters. It is also somewhat possible to combine the mentioned libraries. For example it is possible to evaporate two different guest/matrix ratios on one substrate with different layer compositions and compare them.

Organic Light-Emitting Devices with Green Phosphorescence Emitters

In the first experiments with organic light-emitting diodes that were evaporated with the combinatorial setup, the efficiency of *green phosphorescence emitters* was

investigated. For these first experiments an OLED setup was used which has already been described in literature¹²³. At the same time the possibilities of the combinatorial approach were used to build combinatorial libraries to vary and optimize the emitter concentration and layer thickness of the guest/matrix system of fac-tris(2-phenylpyridine)iridium (Ir(ppy)_3 , guest) and 4,4'-Bis(N-carbazole)biphenyl (CBP, matrix). To realize this task, combinatorial libraries were mainly used as shown in Figure 5.4. In this type of combinatorial library, a step gradient with different layer thicknesses of the emitting layer was evaporated on one half (row 1) with a constant guest/matrix ratio of 6 % and all other layers were kept constant, too. On the second half (row 2), different sectors with varying guest/matrix ratios with constant layer thickness were evaporated while the other parameters were kept unchanged. With this setup it was possible to reproduce the literature results and even to outdo them. At an emitter layer thickness of 40 nm and guest/matrix ratio of [6:94], a maximum efficiency of 39 cd/A at 9 V was reached. The luminance 100 cd/m² was reached at 4 V with an efficiency of 32 cd/A. The maximum of the luminance was 93000 cd/m² at 4 V. Further experiments in which the ratio of fac-tris(2-phenylpyridine)iridium was kept constant at 6 % showed an optimal layer thickness between 50 and 60 nm. To optimize the guest/matrix ratio, the layer thickness was kept constant at 40 nm. These experiments show an optimal guest/matrix ratio between 10 and 15 %.

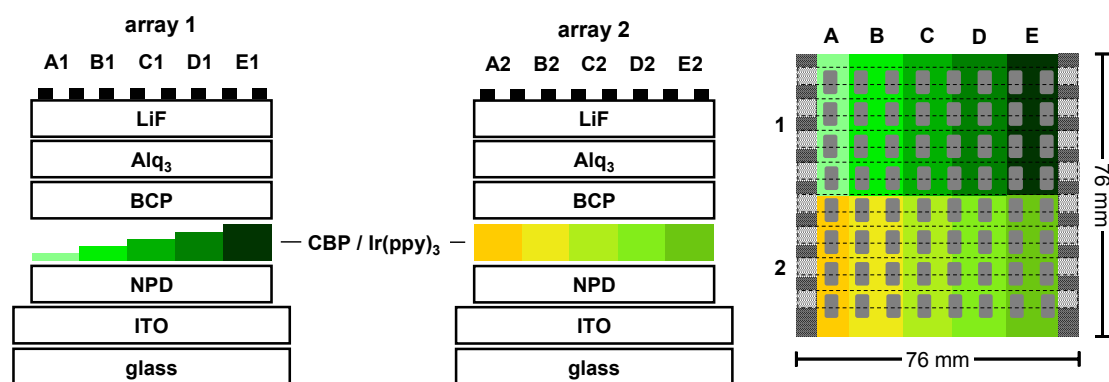


Figure 5.4: Schematic drawing of a combinatorial library which was used to optimize the layer thickness for a certain guest/matrix ratio (array 1) and to optimize the guest/matrix ratio with a constant layer thickness (array 2). The drawings on the left and in the middle show the layer compositions. The top view of the combinatorial library is printed to the right.

The first experiments also show that a comparison between two different experiments is only possible via reference sectors.

After these experiments, *different charges* of fac-tris(2-phenylpyridine)iridium, which were made by different synthetic routes, were *compared*. As expected, the characteristics were very similar. The marginal varieties could be traced back to the different degree of purity of the different charges.

Organic Light-Emitting Devices with Red Fluorescence Emitters

With *red fluorescent materials*, different substances were investigated with the help of combinatorial libraries, like 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM), [1,3-bis[5-(diphenylamino)-2-thienyl]-1,3-propanedionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$]difluoroborane (RedADTB)¹⁷⁴, and [1,2'-bisthierylbenzo-[c]thiophene]-5,5'-diamine-N,N'-di-(di-2,4-trifluoromethyl)phenylene-N,N'-diphenylene (DTITNPD), which was synthesized in this department. The main focus of this research was on the dependency of the guest/matrix ratio and the performance of the organic light-emitting diode. This dependency turned out to be as follows: the higher the concentration of the red fluorescence emitter in the matrix, the further the emission is red-shifted, but on the other hand the intensity of the fluorescence decreased with increasing emitter concentration until the hole emission was quenched completely at high concentrations or with layers of the pure emitter substance. In contrast, if the emitter concentration was reduced more and more, the intensity increased up to a maximum but the color shifted hypsochromically to orange. This behavior is distinct to varying degrees depending on the different red fluorescence dyes. The guest/matrix ratio dependency of the photometric efficiency is most distinct with [1,3-bis[5-(diphenylamino)-2-thienyl]-1,3-propanedionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$]difluoroborane (RedADTB). Diodes with this red fluorescence emitter were most efficient in small concentrations, e.g. 0.5 % in Alq₃-matrix. In this case, the maximum of the electroluminescence was well in the red domain (603 nm) compared to other emitter materials. Admittedly, a small increase in the concentration already had a great negative influence on the OLED characteristics. The best efficiencies were located at a guest/matrix ratio of [0.5:99.5]. With this ratio, efficiencies of 3.8 cd/A at 6 V were reached at a luminescence of 100 cd/m². A small increase in the emitter concentration to 1 % led to a drastic decrease in the efficiency, only 0.9 cd/A at 8.1 V was achieved at a luminescence of 100 cd/m². The thiophene derivative, the [1,2'-

bisthiénylbenzo[c]thiophene]-5,5'-diamine-N,N'-di-(di-2,4-trifluoromethyl)phenylene-N,N'-diphenylene (DTITNPD), which was investigated during this work, also shows a correlation between the performance and the guest/matrix ratio. This correlation is not as distinct as with RedADTB. At a luminance of 100 cd/m² the light emitting diodes with DTITNPD with a guest/matrix-ratio of [1:99] show an efficiency of 3.8 cd/A at 5.9 V, and with a ratio of [2:98] at the same luminance an efficiency of 3.2 cd/A at 8.2 V. The DCM shows a comparable behavior regarding the efficiency but a much stronger dependency of the emission color on the guest/matrix ratio. Of the investigated red-emitting fluorescence dyes, the [1,2'-bisthiénylbenzo[c]thiophene]-5,5'-diamine-N,N'-di-(di-2,4-trifluoromethyl)phenylene-N,N'-diphenylene shows the best properties for use in an organic light-emitting diode because the color and the efficiency are similar over a larger concentration range.

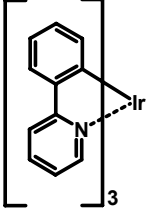
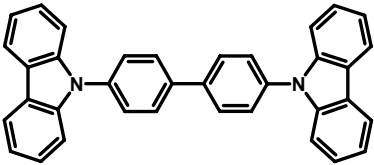
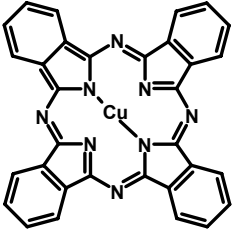
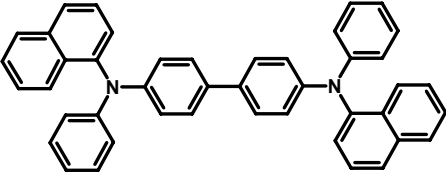
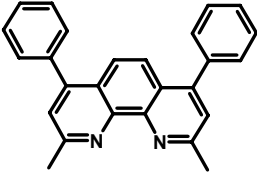
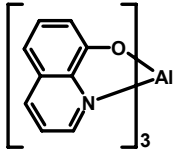
Organic Light-Emitting Devices with a Blue Phosphorescence Emitter

Finally, one *blue emitter* was investigated during this work. The combinatorial approach was used to find an appropriate matrix material that fits the high LUMO value of the new blue emitter fac-iridium(III)tris(1,3-diphenylenebenzimidazole) with a LUMO level at 1.8 eV. In the search for an adequate matrix material, several substances, like 4,4'-bis(carbazole-9-yl)biphenylene, 4,4'-bis(2,2-diphenylenethenyl)-1,1'-biphenylene, N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine, N,N'-dicarbazolyl-3,5-phenylene and Diphenyldi(o-tolyl)silane, were systematically checked with varying layer setup and defined guest/matrix ratios. All in all, this new emitter shows only a poor performance. In most cases the majority of the emission arose from the used hole transport layer or the matrix material. Only if the pure fac-iridium(III)tris(1,3-diphenylenebenzimidazole) was used as emitter without any matrix could the emission be assigned to this material, but with only low efficiency. On the other hand this substance seems to have some hole transport qualities like the N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine and because of the high LUMO value it would be a good electron-blocking material. Despite the weak performance as emitter, the structure and the potential keeps the substance interesting. On the basis of the emission maximum of the fac-isomer at about 400 nm, there is a window of opportunity to vary the structure of the complex to improve the performance of the emitter (i. e. to reduce the LUMO level to improve the electron acceptor properties

under retention of the blue emission). Another way to improve the properties is to fix the phenyl ring to reduce or avoid the radiationless relaxation of the excited state.

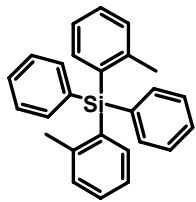
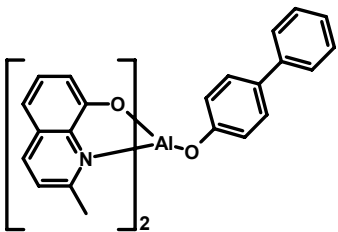
To conclude it could be stated that the combinatorial research in the field of organic light-emitting diodes quickly reveals a lot of information to study the complex correlation inside of an OLED setup, which is used for optimizing the efficiency of organic light-emitting diodes.

6 Strukturformelindex

Index	Strukturformel	Bezeichnung	Funktion
1		fac-Tris(phenylpyridin)iridium 1 [Ir(ppy) ₃]	grüner Phosphoreszenz- emitter, Phosphoreszenz- sensitizer
2		4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl 2 (CBP)	Matrixmaterial
3		Kupferphthalocyanin 3 (CuPc)	Lochleiter
4		N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'- diphenylbenzidin 4 (NPD)	Lochleiter, blauer Fluoreszenz- emitter
5		2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl- 1,10-phenanthrolin 5 (BCP)	Lochblocker
6		Tris(8- hydroxyquinolin)aluminium 6 (Alq ₃)	Elektronenleiter, Matrixmaterial, grüner Fluoreszenz- emitter

Index	Strukturformel	Bezeichnung	Funktion
7		4-[2-(Disopropylamino)-4-(2,2-dimethylpropyl)-5-thiazolyl]-2-phenyl-1,3-butadien-1,1,3-tricarbonitril 7	roter Fluoreszenz-emitter
8		Perylenbisimid 8 (PTCDI)	Elektronenleiter
9		4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran 9 (DCM)	roter Fluoreszenz-emitter
10		10 DPNIC	grüner Emmitter
11		4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran 11 (DCM2)	roter Fluoreszenz-emitter
12		[1,3-Bis[5-(diphenylamino)-2-thienyl]-1,3-propanedionato-κO,κO']difluoro-boron 12 (RedADTB)	roter Fluoreszenz-emitter
13		4,4',4''-Tris(1-naphthylphenylamino)triphenyl amine 13 (NaphDATA)	Lochleiter

Index	Strukturformel	Bezeichnung	Funktion
14		[1,2'- Bisthienylbenzo[c]thiophen]- 5,5'-diamin -N,N'-di-(di-2,4- trifluoromethyl)phenyl-N,N'- diphenyl 14 (DTITNPD)	roter Fluoreszenz- emitter
15		Iridium(III)bis[(4,6-di- fluorophenyl)-pyridinato- N,C ^{2'}]picolinate 15 (FIrpPic)	blauer Phosphoreszenz- emitter
16		4,4'-Bis(9-carbazoyl)-2,2'- dimethyl-biphenyl 16 (CDBP)	Matrixmaterial
17		Iridium(III)tris(1,3- diphenylbenzimidazol) 17 (DPBIC)	blauer Phosphoreszenz- emitter
18		4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)- 1,1'-biphenyl 18 (DPVBi)	Matrixmaterial
20		N,N'-Dicarbazolyl-3,5-phenyl 19 (mCP)	Matrixmaterial

Index	Strukturformel	Bezeichnung	Funktion
20		Diphenyldi(o-tolyl)silan 20 (ultrawide energy gap host = UGH)	Matrixmaterial
21		Aluminium (III) Bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-phenylphenolat 21 (BALq)	Elektronenleiter

7 Messgeräte

UV/Vis-Spektroskopie	HITACHI U-3000 Spectrophotometer
Fluoreszenzspektroskopie	SHIMADZU RF-5301 PC Spectrofluorometer
Schichtdickenbestimmung	DEKTAK 3030 Step Profiler
Plasmaätzen	ANATECH Ltd. Plasma Series SP 100
Elektrolumineszenz- und Kennlinienbestimmung	MINOLTA Luminance Meter LS-100, GRUNDIG ELECTRONICS PN300 programmierbares Netzgerät, KEITHLY Model 2000 Multimeter

8 Literatur

- 1 C. Schmitz, *Kombinatorische Methodik zum Screening und zur Parameteroptimierung von*
2 *neuen Materialien in organischen Leuchtdioden*, Universität Bayreuth, **1998**.
- 3 C. Schmitz, *Investigation of Opto-Electronic Thin-Layer Devices Using a Combinatorial*
4 *Approach*, Universität Bayreuth, **2001**.
- 5 A. Bacher, C. Erdelen, H. Haarer, D. Paulus und H.-W. Schmidt, *Proceedings of SPIE*
6 *(Organic Light Emitting Materials and Devices)* **1997**, 3148, 313-320.
- 7 T. J. Dingemans, A. Bacher, M. Thelakkat, L. G. Pedersen, E. T. Samulski und H.-W.
8 Schmidt, *Synthetic Metals*, **1999**, 105, 171-177.
- 9 C. Schmitz, P. Pösch, M. Thelakkat und H.-W. Schmidt, *Macromol. Symp.*, **2000**, 154,
10 209-221.
- 11 H. Hänsel, H. Zettel, G. Krausch, R. Kisselev, M. Thelakkat und H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.*,
12 **2003**, 15, 2056-2060.
- 13 www2.uni-jena.de/chemie/institute/oc/weiss/lumineszenz.htm#glueh/
14 www.swr.de/im-gruenen-rp/archiv/2003/08/26/beitrag1.html
15 www.mp3.com.au/track.asp?id=40651
- 16 N. Karl, *Synthetic Metals*, **2003**, 133-134, 649-657.
- 17 M. Pope, H. P. Kallmann und P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042-2043.
- 18 W. Helfrich und W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, 14, 229-231.
- 19 W. Buecher und W. Mehl, *Z. Phys. Chem.*, **1965**, 44, 376-379.
- 20 J. Dresner, *Phys. Rev. Lett.*, **1968**, 21, 356-358.
- 21 G. Destriau, *J. Chim Phys.*, **1937**, 34, 117-124.
- 22 N. Holonyak Jr. und S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.*, **1962**, 1, 82-83.
- 23 C. W. Tang und S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913-915.
- 24 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *J. Appl. Phys.*, **1987**, 65, 3610-3616.
- 25 C. Adachi, T. Tsutsui und S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, 55, 1489-1491.
- 26 J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto und T. Skotheim, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 59, 2760-2762.
- 27 C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi und T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 1220-
1222.
- 28 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 65, 3610-3616.
- 29 V. Bulović, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson und S. R.
30 Forrest, *Chemical Physics Letters*, **1998**, 287, 455-460.
- 31 M. A. Baldo, M. E. Thompson und S. R. Forrest, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 2095-2106.
- 32 M. A. Baldo und S. R. Forrest, *Physical Review B*, **2000**, 62, 10 958-10 996.
- 33 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L.
34 Burns und A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539-541.
- 35 <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf>
- 36 A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40 2591-2611.
- 37 W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal und E. W. Meijer, *Polymer*, **1996**,
38 37, 5017-5047.
- 39 A. Kraft, A. C. Grimsdale und A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 416-443.
- 40 W. Helfrich und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44, 2902-2909
- 41 D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit*, **2005**, 39, 336-347.
- Heike Riel, *Optimization of Multilayer Organic Light-Emitting Devices*,
Universität Bayreuth, **2002**.
- M. A. Baldo, D. F. O'Brian, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson und S. R.
Forrest, *Nature (London)*, **1998**, 395, 151-154.
- D. F. O'Brian, M. A. Baldo, M. E. Thompson und S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74,
442-444.
- M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*,
1999, 75, 4-6.
- M. Thelakkat, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, **2004**, 1-5.
- <http://www.kodak.com/US/en/corp/researchDevelopment/productFeatures/oled2003P.shtml>
http://www.cdltld.co.uk/press/current_press_releases/383.asp
http://www.cdltld.co.uk/press/current_press_releases/407.asp
http://www.novaled.com/download/pdf_english1131609018pr_top_em_95_cda_pdf0.pdf

- 42 http://www.novaled.com/download/pdf_english1130915163spie_pdf0.pdf
43 <http://www.digitimes.com/news/a20051117A3008.html>
44 <http://www.todayonline.com/articles/84917.asp>
45 <http://www.oled-info.com/>
46 <http://www.oled.at/produkte.htm>
47 M. Deußen und H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit*, **1997**, 31, 76 – 86.
48 K. Kreger, *Neue Materialien für optoelektronische und elektronische Bauteile*,
Universität Bayreuth, **2004**.
49 E. W. Forsythe, M. A. Abkowitz und Y. Gao, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 3948-3952.
50 C. Tengstedt, A. Crispin, C.-H. Hsu, C. Zhang, I. D. Parker, W. R. Salaneck und M. Fahlman,
Organic Electronics, **2005**, 6, 21-33.
51 A. Elschner, H. W. Heuer, F. Jonas, S. Kirchmeyer, R. Wehrmann und K. Wussow, *Adv.*
Mater., **2001**, 13, 1811-1814.
52 T. M. Brown und F. Cacialli, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2003**, 41,
2649-2664.
53 C. Qiu, H. Chen, M. Wong und Hoi S. Kwok, *Synthetic Metals*, **2004**, 140, 101-104.
54 S. Lee, C.-W. Chung und S. M. Cho, *Synthetic Metals*, **2002**, 126, 269-273.
55 X. Zhou, J. Blochwitz, M. Pfeiffer, A. Nollau, T. Fritz und K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**,
11, 310-314.
56 C. Adachi, K. Nagai und N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 2679-2681.
57 C. H. Lee, S. H. Ryu und S. Y. Oh, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*,
2003, 41, 2733 – 2743.
58 M. Jandke, P. Strohrriegel, J. Gmeiner, W. Brütting und M. Schwoerer, *Adv. Mater.*, **1999**, 11,
1518-1521.
59 W.-J. Song, C. Seoul, G.-W. Kang und C. Lee, *Synthetic Metals*, **2000**, 114, 355-359.
60 F. Li, Z. Chen, W. Wei und Q. Gong, *Organic Electronics*, **2005**, 6, 237-241.
61 F.-C. Chen, Y. Yang, M. E. Thompson und J. Kido, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 2308-2310.
62 T. D. Anthopoulos, J. P. J. Markham, E. B. Namadas, J. R. Lawrence, I. D. W. Samuel, S.-C.
Lo und P. L. Burn, *Organic Electronics*, **2003**, 4, 71-76.
63 J. P. J. Markham, E. B. Namadas, T. D. Anthopoulos, I. D. W. Samuel, G. J. Richards und P.
L. Burn, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 1463-1465.
64 P. Furuta, J. Brooks, M. E. Thompson und J. M. J Fréchet, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2003**, 125,
13165-13172.
65 S.-C. Lo, T. D. Anthopoulos, E. B. Namadas, P. L. Burn und I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*,
2005, 17, 1945-1948.
66 C. Cölle und W. Brütting, *phys. stat. sol. (a)*, **2004**, 201, 1095-1115.
67 K. Kreger, M. Jandke und P. Strohrriegel, *Synthetic Metals*, **2001**, 119, 163-164.
68 D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson und S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74,
442-444.
69 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson und S. R. Forrest, *Appl. Phys.*
Lett., **1999**, 75, 4-6.
70 R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon und M. E.
Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 2422-2424.
71 M. A. Baldo, M. E. Thompson und S. R. Forrest, *Nature*, **2000**, 403, 750-753.
72 R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, und M. E. Thompson, *Appl.*
Phys. Lett., **2003**, 83, 3818-3820.
73 B. C. Lin, C. P. Cheng, Z.-Q. You und C.-P. Hsu, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2005**, 127, 66-67.
74 A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel und S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4556-
4573.
75 H. Inomata, K. Goushi, T. Masuko, T. Konno, T. Imai, H. Sasabe, J. J. Brown und C. Adachi,
Chem. Mater. **2004**, 16, 1285-1291.
76 M. Thelakkat und H.-W. Schmidt, *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 9, 429-442.
77 T. A. Beierlein, *Combinatorial Methods for Organic Light-Emitting Materials and Devices*,
Universität Bayreuth, **2003**.
78 U. Mitschke und P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1471-1507.
79 C.-T. Chen, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4389-4400.
80 H. S. Nalwa, Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, **2001**.
81 H. S. Nalwa und L. S. Rohwer, Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices,
2003.

- 82 C. Schmitz; M. Thelakkat and H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 821-826.
- 83 C. Neuber, *Chemistry and Processing of Poly(amic ethyl ester)s as precursor for highly oriented Polyimides*, Universität Bayreuth, **2003**.
- 84 M. Thelakkat; C. Schmitz; C. Neuber and H.-W. Schmidt, *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 25, 204-223.
- 85 H.-W. Schmidt, C. Schmitz, P. Pösch, M. Thelakkat, *Proceedings of SPIE (Organic Light Emitting Materials and Devices III)* **1999**, 3797, 58-65.
- 86 C. Schmitz; P. Posch; M. Thelakkat and H.-W. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 1777-1781.
- 87 C. Schmitz, P. Pösch, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Proceedings of SPIE (Organic Light Emitting Materials and Devices III)* **1999**, 3797, 423-431.
- 88 C. Schmitz, P. Pösch, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Macromol. Symp.* **2000**, 154, 209-222.
- 89 C. Schmitz, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3012-3019.
- 90 M. Thelakkat, C. Schmitz, H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 577-581.
- 91 H. Hänsel, H. Zettl, G. Krausch, C. Schmitz, R. Kisselev, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 2106-2108.
- 92 M. Bäte, *Synthese und Charakterisierung von Polyimiden über Vapor Deposition Polymerization (VDP)*, Universität Bayreuth, **2001**.
- 93 M. Bäte, C. Neuber; R. Giesa and H.-W. Schmidt, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25, 371-376.
- 94 D. Godovsky, L. Chen, L. Pettersson, O. Inganäs, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, 10, 47-54.
- 95 M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* **2000**, 405, 661-665.
- 96 M. Gross, D.-C. Mueller, T. Braig, O. Nuyken, K. Meerholz, *Proceedings of SPIE (Combinatorial and Composition Spread Techniques in Materials and Device Development II)* **2001**, 4281, 103-108.
- 97 T. X. Sun, G. E. Jabbour, *MRS Bulletin* **2002**, 309.
- 98 T. A. Beierlein, A. H.-P. Ott, H. Hofmann, H. Riel, B. Ruhstaller, B. Crone, S. Karg, W. Riess, *Proceedings of SPIE (Organic Light-Emitting Materials and Devices V)* **2002**, 4464, 178-186.
- 99 H. Fukumoto, Y. Muramatsu, T. Yamamoto, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25, 196-203.
- 100 E. J. Amis, X.-D. Xiang, J.-C. Zhao, "Combinatorial material science: What's new since Edison?", *MRS Bulletin*, April **2002**.
- 101 *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 25, 1-386.
- 102 N. Matsuki, Y. Abiko, M. Kobayashi, K. Miyazaki, H. Fujioka, H. Koinuma, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing* **2004**, A79, 1413-1416.
- 103 K. S. Chang, M. A. Aronova, I. Takeuchi, *Applied Surface Science* **2004**, 223, 224-228.
- 104 X. Li, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **2004**, 804, 21-26.
- 105 X. Li, T. A. Gessert, T. Coutts, *Applied Surface Science* **2004**, 223, 138-143.
- 106 K. Hasegawa, P. Ahmet, N. Okazaki, T. Hasegawa, K. Fujimoto, M. Watanabe, T. Chikyow, H. Koinuma, *Applied Surface Science* **2004**, 223, 229-232.
- 107 J. Yamaguchi, K. Itaka, T. Hayakawa, K. Arai, M. Yamashiro, S. Yaginuma, H. Koinuma, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25, 334-338.
- 108 R. Cremer, D. Neuschütz, *Surface and Coatings Technology* **2001**, 146-147, 229-236.
- 109 H. Hayashi, A. Ishizaka, M. Haemori, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1365-1367.
- 110 N. Arai, T. W. Kim, H. Kubota, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *Applied Surface Science* **2002**, 197-198, 402-405.
- 111 H. T. Ng, B. Chen, J. E. Koehne, A. M. Cassell, J. Li, J. Han, M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 8484-8489.
- 112 C. Schmitz, H.-W. Schmidt und M. Thelakkat, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, **2001**, 4105, 183-193.
- 113 C. Schmitz, H.-W. Schmidt und M. Thelakkat, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3012 – 3019.
- 114 C. Schmitz, P. Poesch, M. Thelakkat und H.-W. Schmidt, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, **1999**, 3797, 423 – 431.
- 115 H.-W. Schmidt, C. Schmitz, P. Poesch und M. Thelakkat, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, **1999**, 3797, 58 – 65.
- 116 C. Schmitz, P. Posch, M. Thelakkat und H.-W. Schmidt, *Macromolecular Symposia*, **2000**, 154, 209 – 221.

- 117 <http://de.wikipedia.org>.
118 SQM-242 User's Guide, Sigma Instruments.
119 S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi und T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **2000**, 111-112, 331-333.
120 M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 116-121.
121 V. P. Singh, R. S. Singh, B. Parthasarathy, A. Aguilera, J. Anthony und M. Payne, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 1-3.
122 K. Suemori, T. Miyata, M. Yokoyama und Masahiro Hiramoto, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 6269-6271.
123 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6.
124 W. Ries, T. A. Beierlein und H. Riel, *phys. stat. sol. (a)*, **2004**, 201, 1360-1371.
125 R. C. Kwong, M. R. Nugent, L. Michalski, T. Ngo, K. Rajan, Y.-J. Tung, M. S. Weaver, T. X. Zhou, M. Hack, M. E. Thompson, S. R. Forrest, J. J. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 162-164.
126 I. D. W. Samuel, A. Beeby, *Nature*, **2000**, 403, 710-711.
127 G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, **1985**.
128 M. Stössel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, A. Winnacker, *Appl. Phys. A* **1999**, 68, 387-390.
129 L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 152-154.
130 M. G. Mason, C. W. Tang, L.-S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D.J. Giesen, L. Yan, Q. T. Le, Y. Gao, S.-T. Lee, L.S. Liao, L. F. Cheng, W.R. Salaneck, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 2756-2765.
131 C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 1348-1350.
132 M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86, 1688-1692.
133 Z. Z. You, J. Y. Dong, S. D. Fang, *phys. stat. sol. (a)*, **2004**, 201, 3221-3227.
134 R. H. Young, C. W. Tang und A. M. Marchetti, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 874-876.
135 M. A. Baldo, C. Adachi und S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 10967-10977.
136 H. Hänsel, *New Methods for Investigation of Organic Thin Film Devices*, Universität Bayreuth, **2004**.
137 H. S. Nalwa, L. S. Rohwer, *Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices (Volume 1)*, **2003**, 44.
138 R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, *Adv. Chem. Phys.*, **1978**, 37, 1-65.
139 J. Kalinowski, *Macromol. Symp.*, **2004**, 212, 25-38.
140 L. Ding, D. A. M. Egbe, F. E. Karasz, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6124-6131.
141 V. Bulović, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V.G. Kozlov, M. E. Thompson, und S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 287, 455-460.
142 B.-J. Jung, C.-B. Yoon, H.-K. Shim, L.-M. Do und T. Zyung, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, 11, 6, 430-434.
143 X. H. Zhang, B.J. Chen, X. Q. Lin, O. Y. Wong, C. S. Lee, H. L. Kwong, S. T. Lee, und S. K. Wu, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1565-1569.
144 C.Q. Ma, Z. Liang, X.S. Wang, B.-W. Zhang, Y. Cao, L.-D. Wang, und Y. Qiu, *Synt. Met.*, **2003**, 138, 537-542.
145 J. Li, D. Liu, Z. Hong, S. Tong, P. Wang, C. Ma, O. Lengyel, C.-S. Lee, H.-L. Kwong, und S. Lee, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1486-1490.
146 D. Fichou, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 571-588.
147 H. Doi, M. Kinoshita, K. Okumoto und Y. Shirota, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1080-1089.
148 M. Ichikawa, H. Yanagi, Y. Shimizu, S. Hotta, N. Suganuma, T. Koyama und Y. Taniguchi, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1272-1275.
149 F. Cicoira, C. Santato, M. Melucci, L. Favaretto, M. Gazzano, M. Muccini und G. Barbarella, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 169 – 174.
150 P. Liu, X. Wang, Y. Zhang, X. Zhou und W. Deng, *Synt. Met.*, **2005**, 155, 565-568.
151 X. Sun, Y. Zhou, W. Wu, Y. Liu, W. Tian, G. Yu, W. Qiu, S. Chen und D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 7702-7707.
152 Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1-25.
153 J.-S. Cho, Y. Kojima und K. Yamamoto, *Polym. Adv. Technol*, **2003**, 14, 52-57.
154 H. Liu, W. Gao, K. Yang, B. Chen, S. Liu und Y. Bai, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 352, 353-356.

- 155 A. Hunze, M. Scheffel, J. Birnstock, J. Blässing, A. Kanitz, S. Rajoelson, W. Rogler, G.
Wittmann, H. Hartmann, A. Winnacker, *SID 02 DIGEST*, 42.4, 1-4.
- 156 R. Kisselev, *Synthesis, characterisation and application of low molecular weight and*
polymeric 1,3-di-2-thienylbenzo[c]thiophenes, Universität Bayreuth, **2004**.
- 157 Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi und T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75,
1682-1684.
- 158 Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe und C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*,
2005, 86, 331-336
- 159 K. C. Tang, K. L. Liu und I-C. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 386, 437-441.
- 160 S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, und F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83,
569-571.
- 161 R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon und M. E.
Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 2422-2424.
- 162 I. Tanaka, Y. Tabata und S. Tokito, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 400, 86-89.
- 163 X.-Y. Jiang, Z.-L. Zhang, X.-Y. Zheng, Y.-Z. Wu und S.-H. Xu, *Thin Solid Films*, **2001**, 401,
251-254.
- 164 E. I. Haskal, *Synth. Met.*, **1997**, 91, 187-190.
- 165 K. O. Cheon und J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 1738-1740.
- 166 Y. Zhang, G. Cheng, Y. Zhao, J. Hou und S. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 011112-1 –
011112-3.
- 167 X.-Y. Jiang, Z.-L. Zhang, X.-Y. Zheng, Y.-Z. Wu und S.-H. Xu, *Thin Solid Films*, **2001**, 401,
251-254.
- 168 V. A. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade,
C. Adachi, S. R. Forrest und M. E. Thompson, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1171-1178.
- 169 R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li und M. E. Thompson, *Appl. Phys.*
Lett., **2003**, 83, 3818-3820.
- 170 X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest und M. E. Thompson, *Chem. Mater.*,
2004, A-E. Published on Web.
- 171 C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson und S.
R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 2082-2084.
- 172 T.-Y. Chu, Y.-S. Wu, J.-F. Chen und C. H. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 404, 121-125.
- 173 Dr. S. Nord, BASF, rechnerisch bestimmt.
- 174 A. Hunze, M. Scheffel, J. Birnstock, J. Blässing, A. Kanitz, S. Rajoelson, W. Rogler, G.
Wittmann, H. Hartmann, A. Winnacker, *SID 02 DIGEST*, 42.4, 1-4.